

Elektrokatalyse in der Organoübergangsmetallchemie

Von Didier Astruc*

Professor Jean Tirouflet gewidmet

Seit 1980 hat sich parallel zur organischen Elektrokatalyse die Anwendung der Elektrokatalyse auf Reaktionen der Organoübergangsmetallverbindungen explosionsartig entwickelt. Seit Feldberg 1971 die theoretischen und experimentellen Grundlagen erarbeitet hatte (ECE-Mechanismus), wurde die Elektrokatalyse dank schneller elektrochemischer Techniken auf eine Reihe von Organometallreaktionen, wie Isomerisierung, Ligandenaustausch, Chelatisierung, Zersetzung, CO-Insertion und -Eliminierung, angewendet. Meistens wurden bisher entweder mit oxidierenden Agentien (oder einer Anode) gestartete Austauschreaktionen von N-Donor- gegen P-Donorliganden in einkernigen Verbindungen oder der durch reduzierende Agentien (oder eine Kathode) gestartete Austausch von CO-Liganden gegen P-Donorliganden in Clustermolekülen untersucht. Die präparativen Aspekte der Elektrokatalyse haben sich in der Clusterchemie erstaunlich entwickelt, und es deutet alles darauf hin, daß es sich hier um eine sehr nützliche Technik handelt. In dieser Übersicht werden zunächst das Prinzip und die Charakteristika der Elektrokatalyse in der Organoübergangsmetallchemie herausgearbeitet. Daran anschließend werden die verfügbaren effizienten Starterreagentien vorgestellt und die bisher untersuchten Systeme beschrieben. Die Bedeutung liegt dabei auf dem Vergleich zwischen Oxidation und Reduktion als Startreaktion, ihrem Einfluß auf die Länge des Elektrokatalysecyclus und auf die „Coulomb-Ausbeute“ sowie dem Dualismus Elektrochemie/Redoxreagentien.

1. Einleitung

Die Elektronentransfer(ET)-Katalyse ist ein immens großes Teilgebiet der Chemie, das seinen Ursprung in den von Taube et al.^[1] sowie Basolo, Pearson et al. durchgeführten Chlor austauschreaktionen in anorganischen Systemen hat^[2-5]. In der Organischen Chemie lassen sich als Ursprung die Entdeckung der katalytischen nucleophilen Substitution durch Kornblum et al.^[6, 7] und der wohlbekannte S_NR1-Mechanismus, der von Bennett^[8] und Russel et al.^[9, 10] untersucht und auch benannt wurde, definieren. Die ersten Anwendungen in der Elektrochemie gehen auf Savéant, Amatore et al.^[11-15] zurück. Übersichten dieser Autoren sind verfügbar^[5, 7, 8, 10, 13]. Kürzlich sind darüber hinaus kritische Betrachtungen der vielfältigen Aspekte der ET-Katalyse von Chanon et al. erschienen^[16-19]. Ich werde mich in diesem Beitrag auf die Elektrokatalyse von Organoübergangsmetallreaktionen beschränken, da gerade diesen in letzter Zeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde^[20-35]. Das Verfahren läßt sich auf Ligandenaustauschreaktionen, Dekomplexierungen, Chelatisierungen, Isomerisierungen sowie Insertions- und Verdrängungsreaktionen erfolgreich anwenden. Wie wir sehen werden, beruht der Erfolg dieser Reaktionen auf dem bei paramagnetischen Übergangsmetallzentren extrem schnellen Übergang zwischen der 17- und der 19-Valenzelektronenkonfiguration^[36-49] sowie allgemein auf der Fähigkeit von Übergangsmetallverbindungen, Redoxprozesse zu beeinflussen^[20]. Auf einige Elektronentransferkatalysetypen wird

nicht eingegangen werden: 1. Die Elektrogenerierung von Übergangsmetallkatalysatoren, die sich anschließend im Sinne eines paarweisen Reaktionswegs verhalten^[50, 51]; 2. Wasserstofftransfer- und Alkyentransferkettenreaktionen^[21-23]; 3. ET-Reaktionen (als Alternative zu elektrophilen^[40] oder nucleophilen Angriffen^[52]), die ohne eine äußere katalytische Quelle für Elektronen oder Elektronenlöcher ablaufen^[16, 20]. Wegen der in der Literatur bezüglich der Nomenklatur von Redoxkatalyse und Elektronentransferketten(ETC)-Katalyse (Elektrokatalyse) herrschenden beträchtlichen Verwirrung sei mit deren Definition begonnen.

2. Unterscheidung von ETC-Katalyse (Elektrokatalyse) und Redoxkatalyse

Diese beiden ET-katalysierten Reaktionstypen müssen unbedingt auseinander gehalten werden^[53]. Während die ETC-Katalyse eine Katalyse durch ein „Elektron“ oder ein „Elektronenloch“ bedeutet, ohne daß insgesamt ein Wechsel der Oxidationsstufe eintritt – ein typisches Beispiel ist ein Ligandenaustausch –, wird bei der Redoxkatalyse^[54] die kinetische Barriere für eine Reduktion oder Oxidation, für die sonst ein höheres Potential (Überspannung) an der Elektrode benötigt wurde, herabgesetzt (Schema 1). So kann ein Redoxkatalysator das Reduktionspotential von Protonen an einer Quecksilberkathode herabsetzen – mit anderen Worten: die Überspannung reduzieren. Dabei wird das Potential so weit wie möglich dem thermodynamischen Potential angenähert. In ganz spektakulären Fällen kann der Redoxkatalysator sogar die Reduktion eines Substrats bewirken, das normalerweise unter den Arbeits-

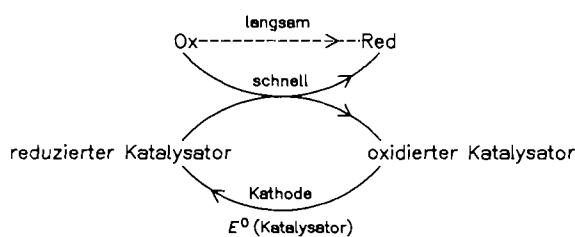
[*] Prof. Dr. D. Astruc

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique

Université de Bordeaux I

351 Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex (Frankreich)

bedingungen gar nicht elektroaktiv ist. Das heißt, bei gegebener Reduktionsüberspannung des Substrats würde im vorgegebenen Medium das Solvens oder der Elektrolyt bei niedrigerem Potential reduziert als das Substrat. Der Redoxkatalysator hilft lediglich, die Elektronen in Lösung zu

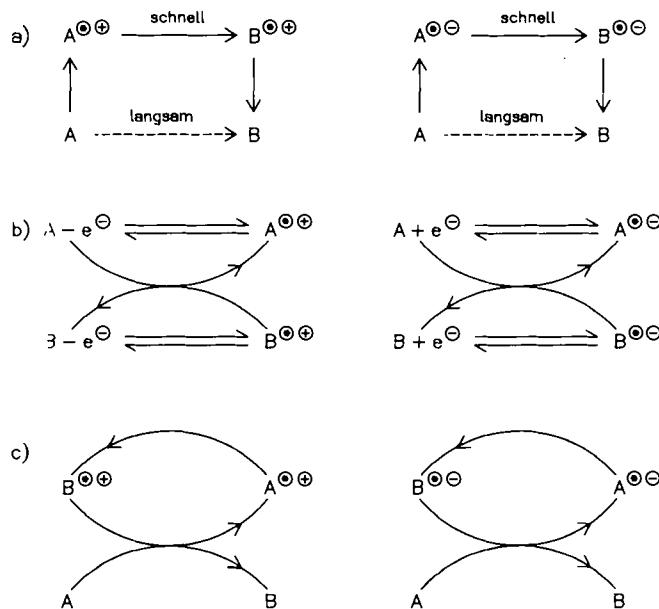


Schema 1. Prinzip der Redoxkatalyse.

übertragen. Dieser Vorgang ist allerdings sehr wichtig unter dem Aspekt der Energieeinsparung, beispielsweise in Brennstoffzellen für die Photodissoziation von Wasser^[54-56], bei der Reduktion von Sauerstoff^[57] oder in biologischen Prozessen^[58].

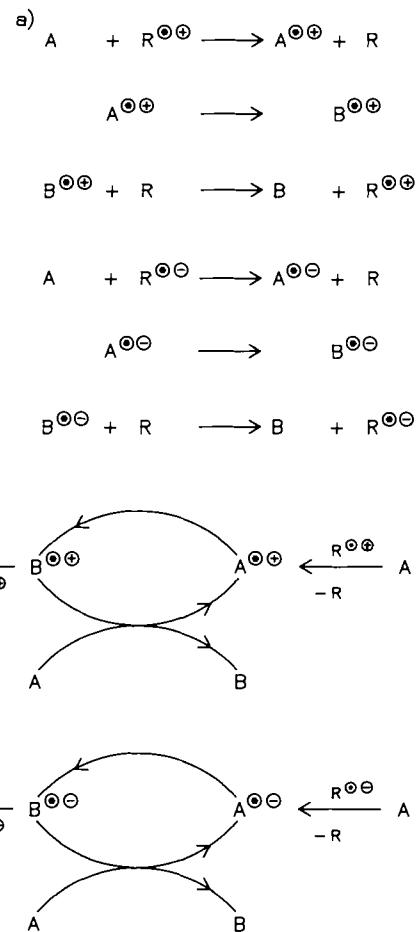
3. Das Prinzip der ETC-Katalyse (Elektrokatalyse)

Katalytische Anteile eines oxidierenden oder reduzierenden Agens können die Geschwindigkeit einer Reaktion deutlich erhöhen. Das Substrat A wird, wenn es sich beispielsweise um eine neutrale Spezies handelt, in das korrespondierende Radikalkation oder -anion überführt und so aktiviert; dieses reagiert dann schnell unter Bildung des Radikalkations bzw. -anions des Produkts, das in einer „Kreuz-Redoxreaktion“ mit dem Ausgangsmaterial A das Produkt ergibt. Damit ist der Elektrokatalysezyklus geschlossen (Schema 2).



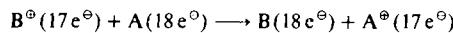
Schema 2. Schematische Darstellung der Elektrokatalyse am Beispiel der Reaktion A → B. Links: über Radikalkationen; rechts: über Radikal-anionen. Schreibweise: a) als Quadrat; c) cyclisch; b) Mischung aus (a) und (c).

Zur Aktivierung des Substrats A kann entweder eine katalytische Menge Redoxreagens (homogener ET) oder eine Elektrode mit einem geeigneten Potential (heterogener ET) eingesetzt werden. In beiden Fällen kann der ET-Schritt, der den Elektrokatalysezyklus abschließt (Bildung von B), in Abhängigkeit von den jeweiligen Potentialen direkt oder über das Redoxreagens bzw. die Elektrode ablaufen. Im indirekten Fall hat das Redoxreagens bzw. die Elektrode eine doppelte Funktion – als Starter und als Elektronenüberträger (Schema 3).



Schema 3. Im Falle einer Elektrode werden die Redoxformen des Elektrokatalysators R durch E und \tilde{E} an dieser Elektrode bei geeignetem Potential ersetzt. a) Kettenmechanismus des Elektrokatalysezyklus. Der Rück-ET wird durch den Elektrokatalysator R (oder die Elektrode) vermittelt. b) Cycliche Darstellung der Elektrokatalyse. Der Rück-ET ist entweder direkt (Kreuz-Redoxreaktion) oder wird durch das Redoxreagens R (bzw. die Elektrode) vermittelt. Oben jeweils Reaktion über Radikalkationen, unten über Radikal-anionen.

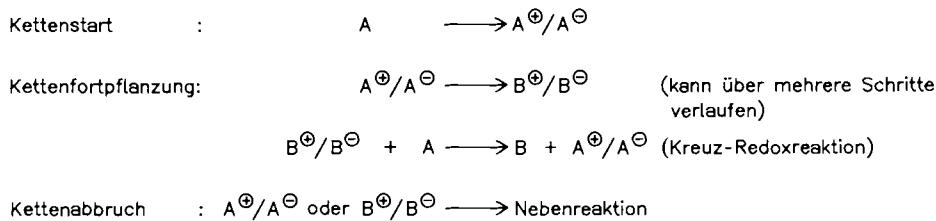
Betrachten wir die langsame Reaktion eines 18-Elektronen-Übergangsmetallzentrums mit abgeschlossener Valenzschale A zum Produkt B, ebenfalls mit 18-Elektronen-Konfiguration: Eine kleine Menge eines geeigneten oxidierenden Agens wird für die gewünschte Reaktion $A^{\bullet} \rightarrow B^{\bullet}$ ein reaktives, paramagnetisches 17-Elektronen-Kation A^{\bullet} liefern. Wenn man das System so wählt, daß der 17-Elektronen-Komplex B^{\bullet} ein besseres Oxidans ist als A^{\bullet} , wird A mit B^{\bullet} in einer Kreuzreaktion unter Schließung des Elektrokatalysezyklus reagieren:



Diese Bedingung muß unbedingt erfüllt sein, wenn die Reaktion $A^\ominus \rightleftharpoons B^\oplus$ reversibel ist oder wenn ihr Gleichgewicht auf der linken Seite liegt, da dann die Kreuz-Redoxreaktion die Triebkraft für die Reaktion liefern muß. Plant man in ähnlicher Weise eine Reaktion, die entweder kathodisch oder durch ein reduzierendes Agens katalysiert wird, so wird die Reaktion $A^\ominus \rightarrow B^\oplus$ durch die Bildung des 19-Elektronen-Zentrums A^\ominus gestartet. Der Komplex B^\oplus ist ebenfalls eine paramagnetische 19-Elektronen-Spezies, die, um die Kreuz-Redox-Reaktion $B^\oplus + A \rightarrow B + A^\ominus$ zur Schließung des Elektrokatalysezyklus zu ermöglichen, ein besseres reduzierendes Agens sein muß als A^\ominus .

Bei der Gesamtreaktion $A \rightarrow B$ handelt es sich folglich um einen katalytischen Kettenprozeß (Schema 4), und das Elektron selbst kann als Katalysator angesehen werden. Beide Kettenfortpflanzungsschritte müssen sehr schnell sein, um Konkurrenzreaktionen der Radikalionen und anderer während der Reaktion eventuell auftretender Intermediate so gering wie möglich zu halten. Wenn B^\oplus kein besseres Oxidans ist als A^\ominus (oder wenn B^\oplus kein besseres reduzierendes Agens ist als A^\ominus), d.h. wenn die Kreuz-Redoxreaktionen (2. Kettenfortpflanzungsschritt) nahezu isergonisch sind, bleibt als Triebkraft für die Reaktion $A \rightarrow B$ nur noch die Irreversibilität des ersten Kettenfortpflanzungsschritts.

der Schritt $A^\ominus/A^\ominus \rightarrow B^\oplus/B^\oplus$ reversibel ist, kann man zunächst davon ausgehen, daß die Triebkraft aus dem Kettenfortpflanzungsschritt $B^\oplus/B^\oplus + A \rightarrow B + A^\ominus/A^\ominus$ gewonnen werden muß. Wenn B schwerer zu reduzieren ist als A, bedeutet dies, daß man sich für den Start durch ein reduzierendes Agens entscheiden muß. Es ist jedoch zu beachten, daß die Triebkraft der Reaktion nichts mit der Stärke dieses Reduktionsmittels zu tun hat. Ein oxidierendes Agens dagegen empfiehlt sich, falls B schwerer zu oxidieren ist als A. Möglicherweise ist man gezwungen, die relativen Redoxpotentiale von A und B abzuschätzen – auf jeden Fall, wenn Verbindung B noch unbekannt ist. Sollten Oxidation und Reduktion nicht die gleichen Orbitale betreffen (HOMO/LUMO), liefern möglicherweise sowohl die Oxidation als auch die Reduktion (oder aber keine von beiden) eine Triebkraft. Da die Verbindungen A und B jedoch häufig eng verwandt sind, ist in den meisten Fällen nur entweder die Oxidation oder die Reduktion als Start geeignet. Wenn sowohl die Verbindung B als auch eine elektrochemische Ausrüstung zur Verfügung stehen, können die relativen Redoxpotentiale leicht anhand eines Cyclovoltammogramms (CV) von A und B ermittelt werden; dabei sollte, wenn möglich, in dem Solvens gearbeitet werden, das später auch für die Reaktion eingesetzt wird. Soll beispielsweise CO durch einen anderen neutralen Zwei-



Schema 4. Kettenstufen einer ETC-Reaktion. Die Kurzschreibweise A^\oplus/A^\ominus umfaßt sowohl die oxidierend als auch die reduzierend gestarteten Reaktionen (vgl. Schema 2).

Von Elektrochemikern, die derartige Prozesse mit Elektroden starten, wird die Elektrokatalyse als ĒCĒ-Mechanismus bezeichnet (Ē: Start durch ET; C: chemische Reaktion, erster Kettenfortpflanzungsschritt; Ē: „Rück-ET“, der zweite Kettenfortpflanzungsschritt, der in Lösung oder an der Elektrode ablaufen kann). Der ĒCĒ-Elektrokatalysezyklus^[59] wurde zuerst von Feldberg et al. im Jahre 1972^[60] als solcher erkannt und am Beispiel eines Organochromsystems^[61] eingehend untersucht.

4. Wie läßt sich eine Reaktion starten?

Angenommen, man ist an der Reaktion $A \rightarrow B$ interessiert, diese ist aber zu langsam, und man möchte sie durch Elektrokatalyse beschleunigen. Man kann dann entweder mit einer Elektrode oder mit einem Redoxreagens arbeiten, und die ersten Fragen, die zu beantworten sind, lauten: Wird die Reaktion durch ein oxidierendes oder ein reduzierendes Agens gestartet? Welche Oxidations- bzw. Reduktionskraft wird benötigt? In Abschnitt 3 (Schema 4) haben wir gesehen, daß es zwei Kettenfortpflanzungsschritte gibt und daß die Triebkraft für die Reaktion von jedem dieser beiden Schritte geliefert werden kann. Wenn man – was im allgemeinen der Fall ist – a priori nicht weiß, ob

elektronenliegenden L ersetzt werden, so wird B elektronenreicher sein als A, da CO zu den am stärksten elektronenziehenden neutralen Liganden gehört. In diesem Fall muß die Reduktion gewählt werden, denn das erwartete Reaktionsprodukt B ist schwerer zu reduzieren als das Edukt A. Soll dagegen MeCN in A durch einen anderen Liganden L ersetzt werden, so muß die Oxidation gewählt werden, da B schwerer zu oxidieren ist als A (MeCN gehört zu den stark elektronenschiebenden Liganden; Schema 5).

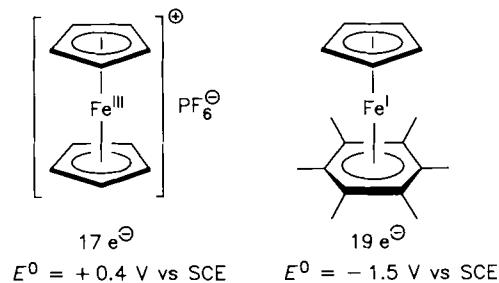
Anschließend muß über Art und Stärke des Redoxreagens für den Start (R , R^\ominus oder R^\oplus) entschieden werden. Hierbei läßt man sich einfach vom Vergleich der Oxidations- oder Reduktionspotentiale von A und R leiten. Wird der Prozeß durch eine Reduktion gestartet, so muß das Reagens R oder R^\ominus so gewählt werden, daß sein Oxidationspotential zumindest sehr nahe an das von A heranreicht (oder negativer als dieses ist). Handelt es sich um einen oxidierenden Starter R oder R^\oplus , so sollte sein Reduktionspotential nah an das von A heranreichen (oder positiver als dieses sein). Der ET-Start muß, um einen effizienten Zyklus zu ergeben, nicht unbedingt eine schnelle Reaktion sein; sie kann auch reversibel sein: $A + R \rightleftharpoons A^\oplus + R^\ominus$. Unter der Voraussetzung, daß die relative Lage der Potentiale eingehalten wird, ist man bei der



Schema 5. Liganden austauschreaktionen (links), gestartet durch $[e^\ominus]$ oder $[-e^\ominus]$, um aus dem Kreuz-Redoxschritt (rechts) Triebkraft zu erhalten ($\Delta G < 0$). π -Acidität [62]: CO > L > NCMe; E_{ox}° : M-CO > M-L > M-NCMe; E_{red}° : M-CO < M-L < M-NCMe.

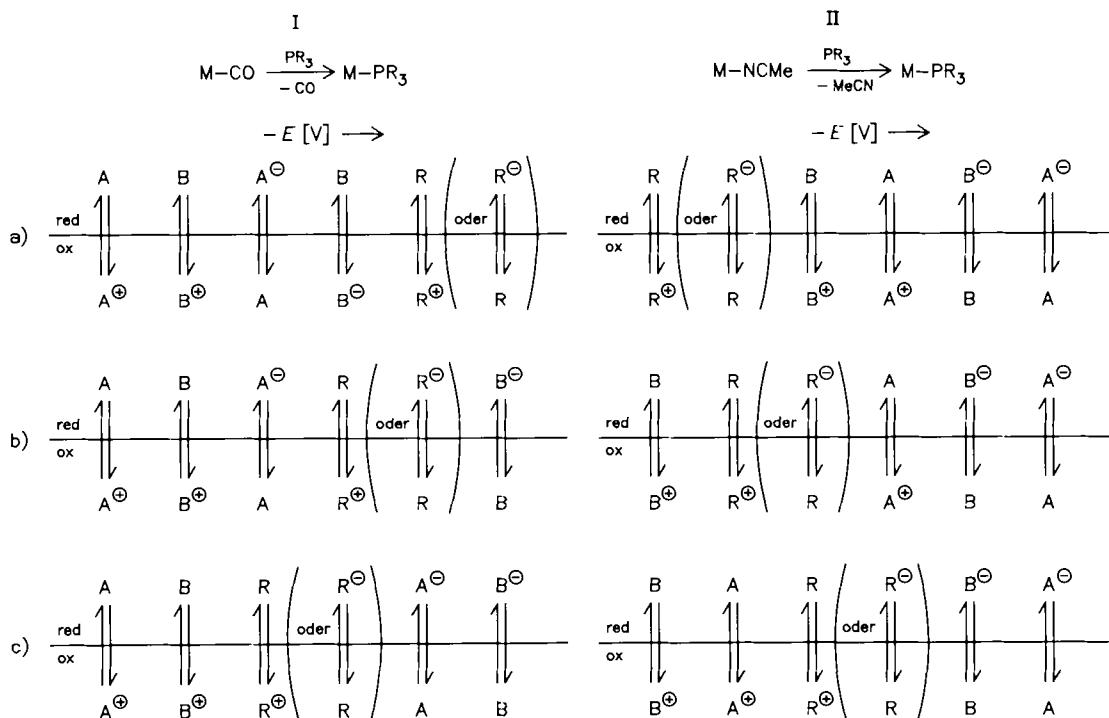
Wahl des Reagens also recht frei. Ist die Katalysekette aufgrund von Nebenreaktionen kurz, so verbessert die Wahl eines Redoxreagens (oder einer Elektrode) mit einem Potential möglichst dicht an dem von A die Reaktionsausbeute, da das Redoxreagens (oder die Elektrode) dann als Mittler für den Rück-ET von B^\oplus/B^\ominus dienen kann. Wenn der Rück-ET $B^\oplus/B^\ominus \rightarrow B$ mit dem Redoxreagens (oder der Elektrode) schneller abläuft als mit A (direkte Kreuz-Redoxreaktion), kann dieser effiziente Prozeß besser mit den Nebenreaktionen von B^\oplus/B^\ominus konkurrieren (Schema 6).

Die Elektrokatalyse wurde und wird sowohl mit einer Elektrode als auch mit einem Redoxreagens als Starter (Elektrokatalysator) erfolgreich durchgeführt. Eine tabellarische Aufstellung von Redoxreagentien und ihren Redoxpotentialen ist daher sehr zweckmäßig. In Tabelle 1 sind die in der Elektrokatalyse am häufigsten verwendeten Starterreagentien zusammengestellt^[64]. Stabile, paramagnetische Sandwichverbindungen des Eisens sind sehr einfach und in großem Maßstab herzustellen: Ferrocenium ($17 e^\ominus$)^[65] ist vermutlich das nützlichste aller Ein-Elektronenoxidantien und $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]$ ($19 e^\ominus$)^[47] eines der besten reduzierenden Agentien (Schema 7).



Schema 7. Diese beiden Eisen-Sandwichverbindungen sind vollkommen stabile Redox-Systeme: $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ bzw. $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Sie sollten die meisten der in diesem Bericht behandelten Organometallreaktionen elektrokatalysieren. Die Fe^{I} -Verbindung hat gegenüber den Reagentien $\text{Na}/\text{Ph}_2\text{CO}$ und $\text{Na}/\text{C}_{10}\text{H}_8$ den Vorteil, daß ihr korrespondierendes Kation groß ist, so daß große anionische Organometallverbindungen stabilisiert werden (vgl. Cluster).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß eine elektrokatalytische Reaktion am einfachsten durch ein Redoxreagens gestartet werden kann; eine raffiniertere Methode ist der Einsatz einer Elektrode in einer präparativen Elektrolysezelle (unter Verwendung geringer Ströme); gelegentlich



Schema 6. Das Starterreagens R wird in Abhängigkeit vom „relativen Elektronenreichtum“ von A und B und von der Länge der Katalyseketten ausgewählt. I: B elektronenreicher, d.h. schlechter reduzierbar als A; gestartet wird reduzierend mit R oder R^\ominus . II: B elektronenärmer, d.h. schlechter oxidierbar als A; gestartet wird oxidierend mit R oder R^\oplus . Die Lage des Potentials von R relativ zu denen von A und B (a-c) ist bei langen Katalyseketten relativ gleichgültig, bei kurzen Ketten dagegen gilt für eine gute Wahl $c > b > a$. Die Situationen Ic/IIC lassen sich am besten mit einer Elektrode als R realisieren, aber auch Redoxreagenzien könnten funktionieren.

Tabelle I. Redoxreagentien [64]. Kandidaten für die Elektrokatalyse. Man beachte, daß das Redoxpotential von Sandwichkomplexen über die Zahl der Ringsubstituenten gut reguliert werden kann (für die Redoxpotentiale sind nur ungefähre Werte angegeben). DMF = Dimethylformamid.

	Redoxpotential E° [V] vs. SCE (25°C)	Solvans
Einelektronenoxidantien		
[Ru(bpy) ₃] ²⁺ [a]	+ 1.32	MeCN
(<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄) ₃ N ⁺	+ 1.2	DMF
Ag ⁺	+ 1	DMF
NO ⁺	+ 1	DMF
(Ntol) ²⁺ [b]	+ 0.98	THF
Fe ³⁺	+ 0.53	0.1 M HCl
I ₂ (2e ⁻)	+ 0.3	H ₂ O
[FeCp ₂] ⁰ [c]	{ + 0.31 + 0.4	MeCN DMF
TTF ⁰ [d]	+ 0.30	MeCN
TMPD [e]	+ 0.21	DMF
TCNQ [f]	+ 0.127	MeCN
[Fe(Cp*) ₂] ⁰ [g]	- 0.12	MeCN
TCNQ ²⁻ [f]	- 0.29	MeCN
O ₂	{ - 0.82 - 0.87	MeCN DMF
Einelektronenreduktantien		
Li	- 3.28	H ₂ O
K	- 3.16	H ₂ O
Na	- 2.95	H ₂ O
NaC ₁₀ H ₈	- 2.5	THF
Na/Hg	- 2	DMF
TBA ⁺ Ph ₂ CO ⁰⁰ [h]	- 1.88	MeCN
[Fe ¹ Cp(C ₆ Me ₅)][g]	- 1.85	DMF
[Fe ¹ Cp(C ₆ Me ₅)][c]	- 1.57	DMF
[Fe ⁰ (C ₆ Me ₅) ₂]	- 1.50	DMF
[Co ^{II} (Cp*) ₂] [g]	- 1.48	DMF
[Fe ¹ Cp(C ₆ H ₅)][c]	- 1.25	DMF
[Ru ⁰ (C ₆ Me ₅) ₂](2e ⁻)	- 1	MeCN
[CoCp ₂] [c]	- 0.9	DMF
O ₂ ²⁻	- 0.87	DMF
[Mn(Cp*) ₂] [g]	- 0.56	MeCN

[a] bpy = Bipyridin. [b] Tol = *o*-C₆H₄CH₃. [c] Cp = η^5 -C₅H₅. [d] TTF = Tetraphiafulvalen. [e] TMPD = Tetramethylphenylenediamin. [f] TCNQ = Tetra-
cyanochinodimethan. [g] Cp* = η^5 -C₅(CH₃)₅. [h] TBA = Tetrabutylammonium.

läßt sich eine derartige Reaktion auch photochemisch starten (Photoelektrokatalyse), d.h. durch einen ET zwischen dem photoangeregten Zustand und einem Quenchreagens, das dann das Redoxreagens freisetzt.

5. Die Coulomb-Ausbeute

In allen Fällen, in denen die Elektrokatalyse in der Organometallchemie bisher eingesetzt worden ist, war die Reaktion ohne einen Elektrokatalysator entweder sehr langsam oder hatte eine schlechte Ausbeute. Mitunter konnten bei hohen Temperaturen (100–150°C) zwar mittelmäßige Ausbeuten erzielt werden, das Interesse an diesen thermischen Reaktionen ist jedoch begrenzt, da sich Substrat oder Produkt dabei häufig zersetzen und die Selektivität gering ist. Mit einem Elektrokatalysator laufen die gleichen Reaktionen jedoch bereits bei Raumtemperatur schnell (innerhalb weniger Minuten) und mit sehr hohen Ausbeuten (90–100%) ab. Auch dem Selektivitätsproblem konnte, wann immer es sich stellte, auf diese Weise sehr erfolgreich begegnet werden. In der Clusterchemie kann beispielsweise die Zahl der Ligandenaustauschreaktionen an einem Komplex gut gesteuert werden. Häufig wurden sehr lange Katalyseketten beobachtet. Die eindrucksvolle Effizienz dieser Technik liegt zweifellos im Zusammenwirken zweier Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen

begründet: ihrer Fähigkeit, die Oxidationsstufe schnell zu wechseln^[5] (der ET-Kettenfortpflanzungsschritt ist sehr schnell) und der hohen Geschwindigkeit, mit der Liganden zwischen einer 17-Elektronen- und einer 19-Elektronen-Valenzschale ausgetauscht werden ($17e^\circ + L \rightleftharpoons 19e^\circ$)^[36–46]. Trotz ihrer hohen Reaktivität sind diese Zustände aber auch nicht zu instabil (mehrere ließen sie sich spektroskopisch gut charakterisieren). Aus diesem Grund sind Nebenreaktionen deutlich langsamer als die gewünschten Kettenfortpflanzungsschritte ($A^\circ/A^\circ \rightarrow B^\circ/B^\circ$). Die katalytische Effizienz (Kettenlänge) kann über die Anzahl an Molekülen B, die pro Elektron durch ET vom Starter (Redoxreagens oder Elektrode) gebildet wurden, ermittelt werden. Man spricht dabei auch von der „Coulomb-Ausbeute“. Werden 2% eines Einelektronenreagens benötigt, um eine Ausbeute von 80% zu erzielen, so beträgt die Coulomb-Ausbeute 40 Moleküle pro Elektron – eine Zahl, die häufig sogar noch weit überschritten wird. So erreichten Kochi et al. bei oxidierend gestarteten Ligandenaustauschreaktionen in Mn¹-Komplexen Coulomb-Ausbeuten von mehr als 1000^[66]. Die Elektrochemie ermöglicht coulometrische Experimente mit konstanter Intensität, bei denen das Potential aufgezeichnet wird. Das Ende der Reaktion macht sich dann – wie bei der klassischen potentiometrischen Titration – durch einen plötzlichen Potentialwechsel bemerkbar. Wird ein Redoxreagens eingesetzt, so kann dessen Anteil variiert werden, bis der für eine optimale Ausbeute benötigte herausgefunden wurde. Diese Experimente geben darüber hinaus auch Anhaltspunkte für die Reaktionsgeschwindigkeiten.

6. Einfache Hinweise auf Elektrokatalyse durch Cyclovoltammetrie

Angenommen, die elektrokatalytische Ligandenaustauschreaktion A → B soll untersucht werden. Das CV zeigt eine Welle für die Verbindung A, die reversibel sein kann oder auch nicht (zumindest bei tiefer Temperatur und hoher Scan-Geschwindigkeit sollte ein gewisses Maß an Reversibilität vorhanden sein). In Gegenwart eines eintretenden Liganden L¹ taucht im CV von A eine neue Welle auf, die dem Reaktionsprodukt B (A → L¹ → B) entspricht. Handelt es sich um eine kathodische Welle für A (A → A⁰), so wird bei Anlegen des dieser Welle entsprechenden Potentials oder beim Durchlaufen der Welle in unmittelbarer Nähe der Kathode A⁰ gebildet. Im Anschluß an diese Startreaktion führt die elektrokatalytische Reaktion schnell zur Bildung von B in Kathodennähe, was das Auftreten einer Welle für B erklärt. Diese Vorgänge wirken sich entscheidend auf das CV von A aus: Da A⁰ schnell mit L¹ zu B reagiert, verringert sich seine Konzentration in Kathodennähe stark, unter Umständen sinkt sie sogar auf Null (in Abhängigkeit von den relativen Geschwindigkeiten von Sweep und Kettenfortpflanzungsreaktion von A⁰ mit L¹). Die anodische Welle der Rückreaktion von A (A⁰ → A) ist daher in Gegenwart von L¹ weniger intensiv. Verbindung A wird darüber hinaus durch die Kreuz-Redoxreaktion (A + B⁰ → A⁰ + B) verbraucht, was ebenfalls zu einem Intensitätsrückgang führt. In diesem Fall wird die Welle von B bei negativerem Potential registriert als die von A (Abb. 1). Kann A sowohl oxidiert als auch redu-

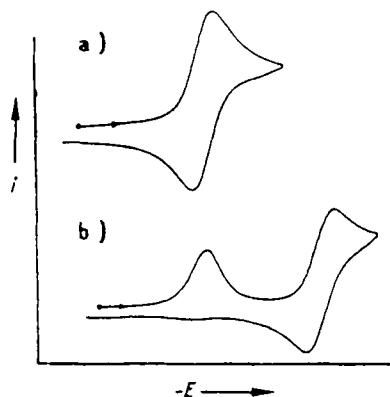


Abb. 1. CV von A a) ohne den Liganden L^1 , b) mit L^1 (die Welle für B erscheint bei negativerem Potential); kathodischer Start: $A \xrightarrow{L^1/\text{re}^{\Theta_1}} B$.

ziert werden, so können die beiden Möglichkeiten der kathodischen und der anodischen Elektrokatalyse anhand der beiden Voltammogramm-Abschnitte verglichen werden. Wird eine Ligandenaustauschreaktion durch einen kleinen anodischen Strom elektrokatalysiert, so wird die ohne den Liganden registrierte Welle bei dessen Anwesenheit ebenfalls modifiziert, die neue Kurve aber, die dem Reaktionsprodukt entspricht, erscheint bei positivem Potential (Abb. 2)^[67].

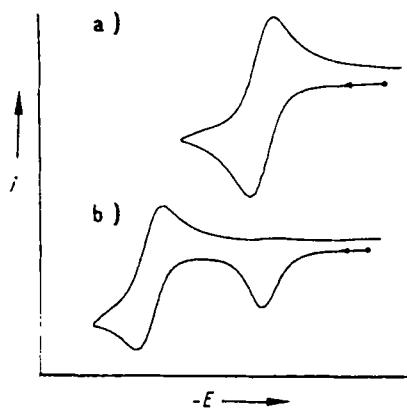


Abb. 2. CV von A a) ohne L^1 , b) mit L^1 (die Welle für B erscheint bei positivem Potential); anodischer Start: $A \xrightarrow{L^1/\text{re}^{\Theta_1}} B$. Im Extremfall (schnelle ETC) verschwindet die Welle von A in den Abbildungen 1 und 2 vollständig.

Dieses Verhalten ist charakteristisch für die Elektrokatalyse und liefert Anhaltspunkte für die Geschwindigkeiten beider Kettenfortpflanzungsschritte.

7. Reaktionsmechanismus

7.1. Observable Intermediate

Bei Variation der Scan-Geschwindigkeit zeigt das CV das Verschwinden von A, A^\ominus/A^\oplus und B^\oplus/B^\ominus an. Zur Beobachtung des gesamten Elektrokatalysecyclus in einem vernünftigen Geschwindigkeitsbereich können diese Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Bei niedrigerer Temperatur können Intermediate beobachtet werden, da entweder die gesamte Reaktion „einfriert“, oder jeder Reaktionsschritt einzeln beeinflußt wird.

Spektroskopische Methoden ermöglichen eine Untersuchung der Intermediatstrukturen; dabei interessiert vor al-

lem die ESR-Spektroskopie, mit der nur die paramagnetischen Spezies A^\ominus/A^\oplus und B^\oplus/B^\ominus erfaßt werden, so daß die ebenfalls in Lösung vorhandenen diamagnetischen Verbindungen A und B nicht stören.

Die aus dieser Art von Experiment gewonnenen Informationen sind jedoch sehr wertvoll, wenn die untersuchte Reaktion komplizierter ist. Es muß daher überprüft werden, ob neben oder zwischen A^\ominus/A^\oplus und B^\oplus/B^\ominus noch andere Intermediate X und Y auftreten [Gl. (a)].

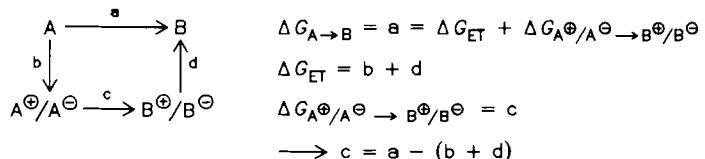


7.2. Kinetik

Nach diesen wichtigen qualitativen Charakterisierungen können wir uns nun der quantitativen Betrachtung der elektrochemischen Kinetik mit dem Ziel zuwenden, die Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts zu ermitteln. Normalerweise ist der ET-Kettenfortpflanzungsschritt schnell, und geschwindigkeitsbestimmend wird der Kettenfortpflanzungsschritt $A^\ominus/A^\oplus \rightarrow B^\oplus/B^\ominus$. Wenn, wie in Gleichung (a) angenommen, noch andere Intermediate auftreten, kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt a, b oder c sein. Die Geschwindigkeitskonstanten lassen sich mit theoretischen Methoden bestimmen, auf die an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen wird (Konstruktion theoretischer CVs^[68-70], nach der Methode der „endlichen Differenzen“ computersimulierte CVs^[69], a-dimensionale Analyse^[70]). Mit bei mehreren Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten läßt sich schließlich ein Arrhenius-Diagramm anfertigen, das die Bestimmung von ΔH und ΔS ermöglicht; darüber hinaus können weitere mechanistische Faktoren entnommen werden (so wäre eine negative Aktivierungsentropie in Einklang mit einem assoziativen Mechanismus^[66]).

7.3. Thermodynamik

Beide Kettenfortpflanzungsschritte des Katalysecyclus (Schema 4) können die Triebkraft für die Reaktion liefern, und beide zusammen bestimmen die Gibbs-Energie ΔG der Reaktion A → B (Schema 8). Insgesamt muß ΔG negativ sein.



Schema 8. Aufteilung der Gibbs-Energie $\Delta G_{A \rightarrow B}$ der Reaktion A → B.

tiv sein. Am einfachsten läßt sich ΔG_{ET} bestimmen, denn sie kann den CVs von A und B direkt entnommen werden. Es gilt die Wellersche Gleichung [Gl. (b)]^[71], in der die

$$\Delta G_{\text{ET}} [\text{kcal mol}^{-1}] = 23(E_B^\circ - E_A^\circ + e^2/(\epsilon_0 r^2)) \quad (b)$$

thermodynamischen Potentiale E° in Volt angegeben werden. Sind die Wellen wenigstens teilweise reversibel, so gilt $E^\circ \approx 1/2(E_p^a - E_p^c)$, wobei E_p^a und E_p^c die Potentialwerte

zu den Peaks der anodischen bzw. der kathodischen Welle sind^[72]. Der Coulomb-Term $e^2/(\epsilon_0 r^2)$ in Gleichung (b) kann vernachlässigt werden. Sind die Wellen von A und B vollkommen irreversibel, so kann ΔG nicht ermittelt werden.

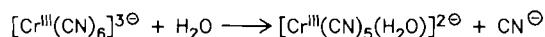
Eine Bestimmung von $\Delta G_{A^\ominus/A^G \rightarrow B^\ominus/B^O}$ ist generell nicht möglich; ist die Reaktion A → B jedoch annähernd ausgeglichen ($A \xrightleftharpoons{K_{eq}} B$), d. h. ein kleiner Anteil von A ist im Gleichgewicht spektroskopisch nachweisbar, so kann die Gleichgewichtskonstante K_{eq} und damit $\Delta G_{A \rightarrow B}$ ermittelt werden. Dies gilt jedoch nur, wenn ΔG klein genug dafür ist, daß die Konzentration von A geschätzt werden kann. Sind $\Delta G_{A \rightarrow B}$ und ΔG_{ET} bekannt, so kann durch einfache Differenzbildung der Wert für $\Delta G_{A^\ominus/A^O \rightarrow B^\ominus/B^O}$ ermittelt werden (Schema 8)^[73].

Um sicher zu gehen, daß eine Reaktionstriebkraft vorhanden ist, ist man jedoch in den meisten Fällen an einem großen ΔG_{ET} -Wert interessiert. In diesem Fall ist A → B nicht mehr äquilibriert, und das eben beschriebene Verfahren kann nicht mehr angewendet werden.

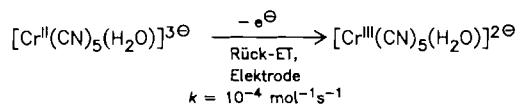
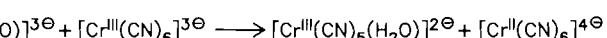
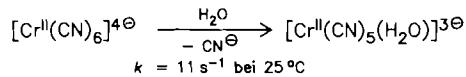
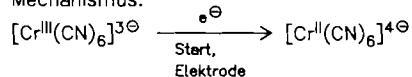
8. Beispiele für elektrokatalytische Reaktionen von Organometallverbindungen

Feldberg et al. haben mit ihren Untersuchungen über die Hydrolyse der Chrom-Cyan-Bindung in einem Cr^{III}-Komplex die theoretische und experimentelle Basis für den elektrokatalytischen ECÉ-Mechanismus geschaffen^[60, 61, 69]. Die Reaktion verläuft über ein labiles Cr^{II}-Intermediat^[60] und wurde mit Hilfe der Cyclovoltammetrie, der Chronoamperometrie und der Chronocoulometrie studiert (Schema 9).

Gesamtreaktion:



Mechanismus:



$$k = 10^{-4} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

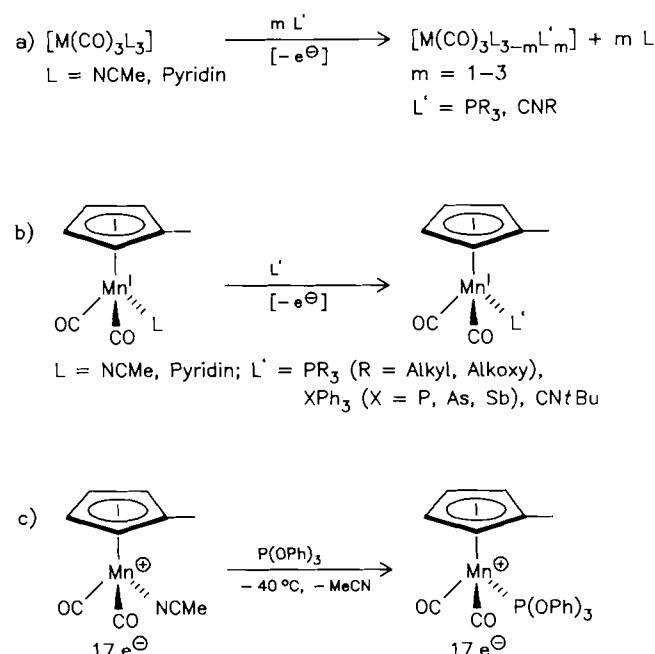
Schema 9. ECÉ-Mechanismus nach *Feldberg* et al. für den CN⁰-H₂O-Austausch in einem Cr^{III}-Komplex.

Bei nahezu allen bisher untersuchten elektrokatalytischen Prozessen handelt es sich um ähnliche Ligandenaustauschreaktionen in ein- und mehrkernigen Komplexen. Spezialfälle dieses Reaktionstyps sind die Dekomplexierung und die Chelatisierung. Über Untersuchungen anderer Reaktionen wie Isomerisierung, Carbonylinsertion und -verdrängung liegen nur ganz wenige Berichte vor.

8.1. Austausch eines Zweielektronenliganden in einkernigen Komplexen (Oxidation)

Der einfache Austausch eines CO-Liganden in einem einkernigen Komplex wurde nur selten beschrieben. Das einzige Beispiel auf diesem Sektor ist eine intramolekulare Chelatisierung [siehe Gl. (e)]^[74, 75]. Beim Versuch, CO in [Fe(CO)₅] gegen Phosphane oder Phosphite auszutauschen, beobachteten *Rieger* et al.^[76] nur eine 10proz. Stromabnahme in der ersten Reduktionswelle sowie das Auftreten einer Welle geringer Intensität, die auf [Fe(CO)₄(PR₃)] zurückging. Dieses enttäuschende Ergebnis hängt zweifellos mit der großen Neigung des 17-Elektronen-Radikalions [Fe(CO)₄]⁰⁺ zu Nebenreaktionen zusammen^[24a].

Kochi et al. haben gezeigt, daß in gemischten Komplexen, die sowohl N-Donor- (MeCN, Pyridin) als auch Carbonylliganden enthalten, bei kleinen anodischen Strömen N-Donorliganden gegen andere Zweielektronenliganden ausgetauscht werden. Dabei wurden für Komplexe des Typs [Mn(*n*⁵-C₅H₄Me)(CO)₂L]⁺^[73] Coulomb-Ausbeuten bis zu 1000 und bei den Komplexen [M(CO)₃L₃] (M = Cr, Mo, W)^[77] von mehr als 100 erzielt (Schema 10). N-Donorligan-

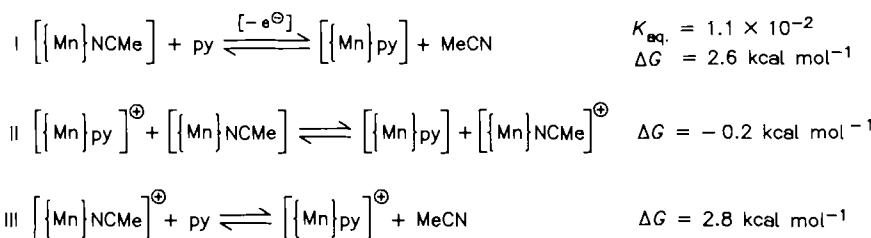


Schema 10. a) Anodisch gestarteter, elektrokatalytischer Austausch von ein-, zwei oder drei N-Donorliganden durch P- oder C-Donorliganden in Cr⁰, Mo⁰- und W⁰-Komplexen. b) Anodisch gestarteter Austausch eines N- gegen einen P-, As-, Sb- oder C-Donorliganden in Mn^I-Komplexen (sehr hohe Coulomb-Ausbeuten). c) Unkatalysierter Ligandenaustausch in einem 17-Elektronen-Mn^{II}-Komplex.

den sind keine π -Säuren und ermöglichen deshalb keine große Flexibilität hinsichtlich des Oxidationszustands des Metalls. Diese Liganden sind schlechte Elektronensenken, und die M–N-Bindung muß während der Oxidation drastisch geschwächt werden. Die Mn^I-Komplexe werden jedoch reversibel zu Kationen, die bei -40°C stabil sind, oxidiert. Daher kann bei dieser Temperatur ihre Reaktivität gegenüber P(OPh)₃ gezeigt werden^[66]. Mit diesem Kompromiß können lange Elektrokatalyseketten erzielt werden.

Durch die Anwendung der a-dimensionalen Analyse von Savéant et al.^[70] war es der Gruppe um Kochi möglich, kinetische Daten zu erhalten ($\Delta S = -25$ e. u. für die Reaktion von Schema 10b, $L' = \text{PPh}_3$), die in Verbindung mit der Reaktion von Schema 10c für den Ligandenaustausch im Kettenfortpflanzungsschritt einen assoziativen Mechanismus ($S_{N}2$) nahelegen^[66]. Die Geschwindigkeitskonstante k für diesen Schritt hängt unmittelbar mit der Brønsted-Basestärke der aus- und eintretenden Liganden sowie mit dem Kegelwinkel θ des eintretenden Liganden zusammen [Gl. (c)]^[78]. In diese Gleichung gehen sowohl die elektronischen als auch die sterischen Faktoren der 19-Elektronen-Intermediate ein.

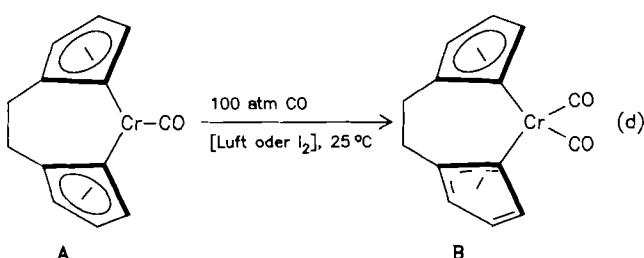
Für den Austausch von MeCN gegen Pyridin wurden ebenfalls die thermodynamischen Daten ermittelt. Hier ist der ET-Fortpflanzungsschritt nahezu isergonisch ($\Delta E^\circ = 0.01$ V, $\Delta G_{\text{ET}} = 0.2$ kcal mol⁻¹). Die Triebkraft für den Ligandenaustausch im Kation beträgt daher 2.8 kcal mol⁻¹ (Schema 11)^[73]. Bei den Verbindungen des Typs



Schema 11. Thermodynamik des Ligandenaustauschs in Mn^{II}-Komplexen nach Kochi. $[\text{Mn}] = [\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2]$, py = Pyridin. Siehe Schema 10 für die Struktur der Mn^I-Komplexe („Klavierstuhl“) und Schema 8 für die quadratische Darstellung des Reaktionsverlaufs. ΔG für I aus dem IR-Spektrum, für II : us ΔE° .

$[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ konnte nicht geklärt werden, ob der Ligandenaustauschschritt nach einem assoziativen ($S_{N}2$ über 19 e[⊖]) oder nach einem dissoziativen Mechanismus abläuft ($S_{N}1$ über 15 e[⊖], die Einelektronenoxidation ist zuweilen irreversibel). Die geringe Reaktivität des großen P(OPh)₃ als eintretender Ligand legt jedoch auch hier einen assoziativen Mechanismus nahe^[77].

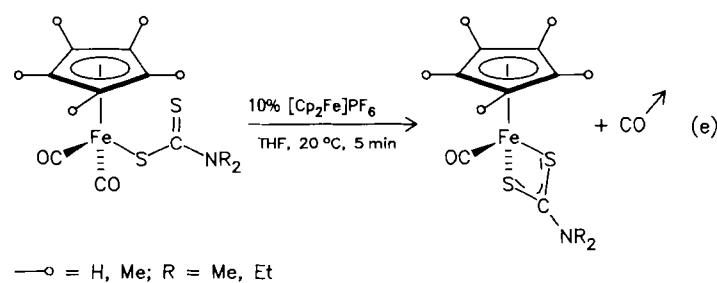
Brintzinger^[79] hat vor kurzem eine elektrokatalytische Carbonylierung des Cr^{II}-Komplexes A entwickelt, die unter Verwendung katalytischer Mengen Luft oder I₂ abläuft [Gl. (d)]. Dabei wird ein Cp-Ligand teilweise dekoordiniert (Verringerung der Haptizität von pentahapto auf trihapto).



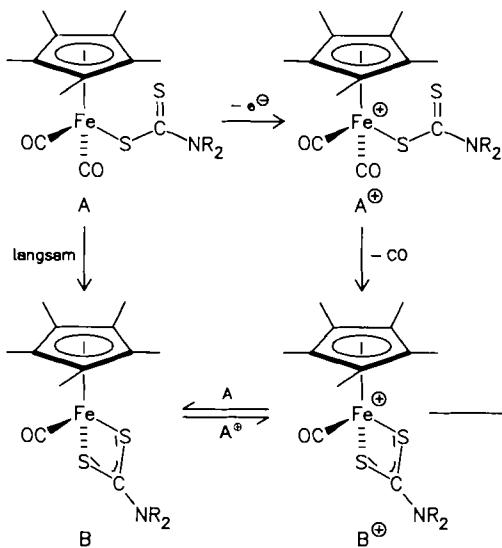
Da der Ersatz eines Kohlenwasserstoffliganden durch einen CO-Liganden die Elektronendichte am Metall herabsetzt (das HOMO wird abgesenkt), ist B schwerer zu oxidiert als A, so daß die Oxidation als Start eine exergonische Kreuz-Redoxreaktion garantiert.

8.2. Chelatisierung von Dithiocarbamat(dtc)-Liganden in $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2(\eta^1\text{-dtc})]$ (Oxidation)

Obwohl der dtc-Ligand in einkernigen Komplexen normalerweise die chelatisierende *dihapto*-Koordination bevorzugt^[80a], führen einige klassische Synthesen zu den einzähnigen Komplexen $[\text{Fp}(\eta^1\text{-dtc})]$ ($\text{Fp} = [\text{FeCp}(\text{CO})_2]$) und $[\text{Fp}^*(\eta^1\text{-dtc})]$ ($\text{Fp}^* = [\text{FeCp}^*(\text{CO})_2]$). Wir versuchten die Synthesen der entsprechenden Chelatkomplexe, aber im Fall von $[\text{Fp}(\text{dtc})]$ z. B. wurde der gewünschte Chelatkomples selbst nach mehreren Stunden bei 100°C nur in 5% Ausbeute erhalten, und es wurde weitgehende Zersetzung des Edukts beobachtet^[80b]. Gibt man jedoch 10% $[\text{Cp}_2\text{Fe}]PF_6$ zu $[\text{Fp}(\text{dtc})]$ oder $[\text{Fp}^*(\text{dtc})]$, entstehen innerhalb weniger Minuten bei 20°C in 50% Ausbeute die jeweiligen Chelate [Gl. (e)]^[74a].



Die ein- und zweizähnigen Komplexe haben Oxidationspotentiale von +1.25 bzw. +0.6 V (vs. SCE)^[74]. Der ET-Fortpflanzungsschritt liefert daher keine Triebkraft, sie resultiert vielmehr aus der Irreversibilität des Chelatisierungsschritts. Außerdem ist die Oxidation des einzähnigen dtc-Komplexes irreversibel. Dies sowie die Tatsache, daß der Kreuz-Redoxschritt endergonisch ist, berücksichtigen, daß der 17-Elektronen-Komplex ausfällt, was die Ausbeute dieser Reaktionen verringert (Schema 12).

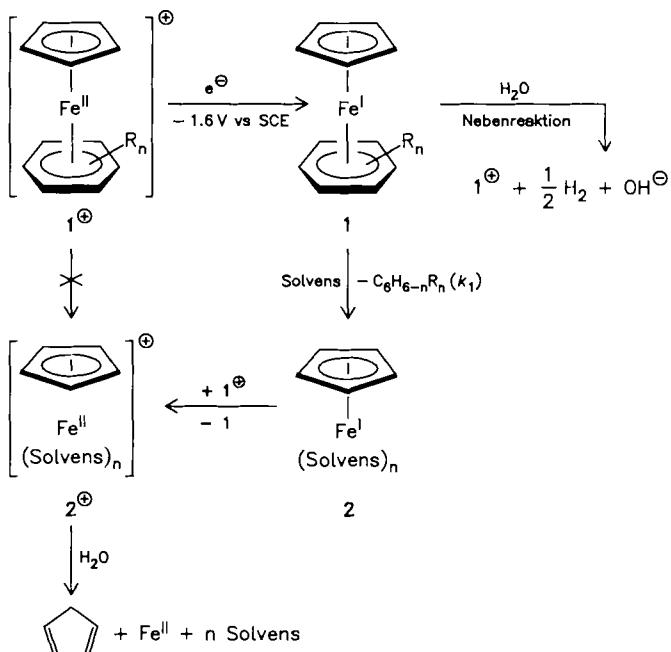


Schema 12. Das quadratische Elektrokatalyseschema für die Chelatisierung von $[Fp(dtcl)]$ mit dem Starterreagens $[Cp_2Fe]PF_6$. Die Tatsache, daß der Kreuz-Redoxschritt isergonisch ist, und die Zersetzung von A° und B° limitieren die Ausbeute. Aufgrund des isergonischen Kreuz-Redoxschritts ist es wahrscheinlicher, daß die Zersetzung von A° und nicht die von B° die konkurrierenden Nebenreaktionen verursacht. Die Ausfällung von B° hängt vom Gegenion ab.

8.3. Dekomplexierung von Arenen (Reduktion)

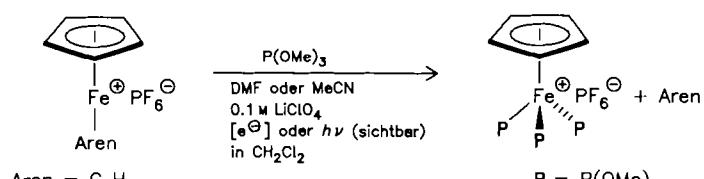
Im Verlauf intensiver Untersuchungen der Stabilität und Reaktivität von 19-Elektronen- Fe^{I} -Komplexen fanden wir^[81], daß lösliche Fe^{I} -Komplexe eine elektrokatalytische Dekomplexierung der normalerweise sehr stabilen^[82] 18-Elektronen-Komplexe $[Fe^{\text{II}}Cp(\text{aren})]^{\circ}$ herbeiführen, wenn der Arenligand in diesen Komplexen weniger als drei Methylgruppen trägt. So verbraucht die kathodische Reduktion von $[Fe^{\text{II}}Cp(C_6H_6)]PF_6$ in 95proz. Ethanol (Hg-Pool, 0.1 M LiOH) für die quantitative Bildung von $Fe^{\text{2}\circ}$, Cyclopentadien und Benzol nur 0.3 Faraday (alle Spezies wurden charakterisiert). Im Jahr 1981 schlugen wir einen Elektrokatalysezyklus vor, der diese Reaktion berücksichtigt (Schema 13)^[81]. Beim Austausch des Arenliganden gegen Solvensmoleküle im Fe^{I} -Komplex 1 entsteht wieder eine Fe^{I} -Spezies, 2; diese reduziert den kationischen Fe^{II} -Ausgangskomplex und setzt seine anderen Liganden frei. Die Stabilität von 1 nimmt mit steigender Zahl der Methylgruppen am Aren zu (k_1). Wenn seine Lebensdauer groß genug ist, reduziert 1 das Medium ($H_2O \rightarrow H_2$). Daher ist das instabile Redoxsystem 1/1[°] mit mehreren Methylgruppen am Aren auch ein Redoxkatalysator für die Elektroreduktion von Wasser (siehe Abschnitt 2). Die kathodische Reduktion von 1[°] an sich verbraucht eine große Elektrizitätsmenge – ein Trend, der dem aufgrund der Elektrokatalyse erwarteten gerade entgegengesetzt ist. Es verwundert daher nicht, daß zur Zersetzung von 1[°], $n=0$, 0.3 Faraday nötig sind. Die Coulomb-Ausbeute beträgt 3.3. Ähnliche Komplexe mit nur wenigen Methylgruppen ($n < 3$) können ebenfalls auf diese Weise zersetzt werden, allerdings ist die katalytische Effizienz geringer. Der Duolkomplex ($n=4$) ist nach einem Tag nur zur Hälfte dekomplexiert (Coulomb-Ausbeute $\ll 1$), und der Hexamethylbenzolkomplex ($n=6$) ist sehr stabil. In diesem Fall dient der kathodische Strom in der Zelle nur zur Reduktion des

Mediums, und das System $Fe^{\text{II}}/Fe^{\text{I}}$ ist ein stabiler Redoxkatalysator^[81].



Schema 13. Elektrokatalytische Dekomplexierung eines Arenliganden, gestartet durch eine Hg-Elektrode. Coulomb-Ausbeute = 3.3 für die quantitative Dekomplexierung von Benzol ($n=0$) [81]. Als Nebenreaktion tritt die Reduktion von H_2O durch die Fe^{I} -Komplexe 1 und 2 auf (Redoxkatalyse). Diese Nebenreaktion dominiert, wenn das Aren mehr als drei Methylgruppen trägt (Coulomb-Ausbeute $\ll 1$). Die Triebkraft für die Reaktion stammt aus beiden exergonischen Kettenfortpflanzungsschritten. $R = CH_3$; $n = 0 \dots 6$.

Die Redoxkatalyse kann unterdrückt werden, wenn kein reduzierbares Substrat in der Lösung vorhanden ist. Kürzlich wurde von anderer Seite die elektrokatalytische Dekomplexierung von Komplexen des Typs 1[°] in Gegenwart von $P(OMe)_3$ in DMF oder MeCN berichtet (Schema 14).



Aren = C_6H_6 ,

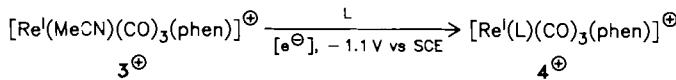
Alkylbenzol

Schema 14. Austausch eines Arenliganden gegen drei Phosphitliganden durch Elektrokatalyse oder durch Lichteinwirkung. (Beide Methoden versagen bei Aren = C_6Me_6 .)

Die Coulomb-Ausbeuten lagen in Abhängigkeit vom Arenliganden zwischen 0.03 und 0.52^[83]. Es ist möglich, daß die beobachteten großen Unterschiede in den Coulomb-Ausbeuten von einer unterschiedlichen Reinheit der verwendeten Solventien herrühren. Diese Arbeit eröffnete einen neuen Zugang zur Verbindung $[Fe^{\text{II}}Cp[P(OMe)_3]_3]PF_6$, die in ähnlich guter Ausbeute auch aus 1[°] ($n=0$) durch die Einwirkung sichtbaren Lichts erhalten werden kann^[84]. (Es ist nicht sicher, ob nicht beide Methoden miteinander verwandt sind, wenngleich dieser Punkt bisher nicht erwähnt wurde, siehe Abschnitt 8.4.)

8.4. Start der Elektrokatalyse durch Licht: Photoelektrokatalyse (Reduktion)

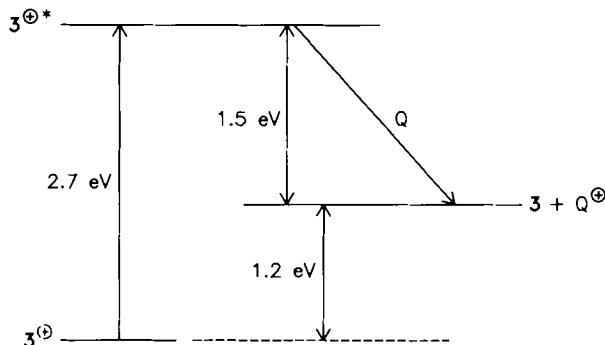
Wrighton et al.^[85] fanden, daß der Ligandenaustausch in $[\text{Re}^I(\text{MeCN})(\text{CO})_3(\text{phen})]^\oplus \ 3^\oplus$ – analog zu den in Abschnitt 8.1 beschriebenen Reaktionen – durch einen kathodischen Strom bei -1.1 V (vs. SCE) gestartet werden kann (Schema 15). Das Potential für die Reduktion von 3^\oplus be-



Sche na 15. Elektrokatalytischer Ligandenaustausch in 3^\oplus . Katholyt: MeCN, $0.1 \text{ M} n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$; L = PPh₃, Pyridin; phen = 1,10-Phenanthrolin.

trägt -1.2 V (vs. SCE, quasi-reversibel). Die Coulomb-Ausbeuten für spektroskopisch quantitative Ausbeuten liegen zwischen 6.4 und 45.

Darüber hinaus zeigten Wrighton et al., daß sich die Kathode durch eine Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 436 nm (ca. 2.7×10^5 Einstein) ersetzen läßt. Dabei wurde, in Quantenausbeuten ausgedrückt (Zahl der pro absorbierter 436-nm-Photon gebildeten Moleküle 4^\oplus), das gleiche Ergebnis erzielt. Das System benötigt ein Quenchreagens, d. h. eine oxidierbare Verbindung, die in der Lage ist, den angeregten Zustand $3^\oplus*$ von 3^\oplus abzufangen. Das Reduktionspotential von $3^\oplus*$ wurde auf $+1.5 \text{ V}$ (vs. SCE) geschätzt (Schema 16).

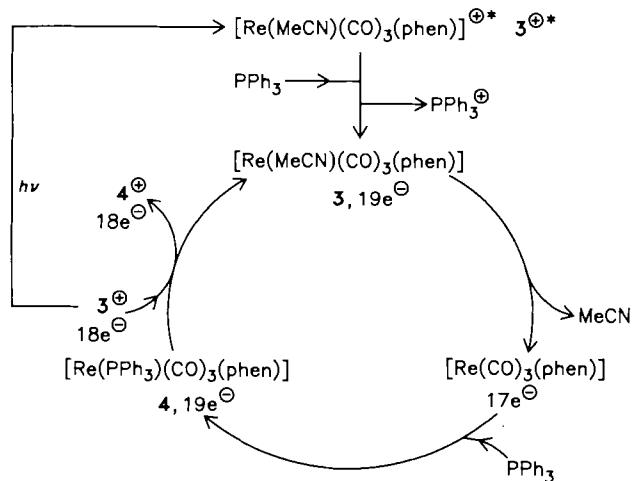


Schema 16. Energiediagramm für die Photoreduktion von 3^\oplus ($\lambda = 436 \text{ nm}$) in Gegenwart eines Quenchreagens Q. Man beachte das Redoxpotential von 1.5 V (vs. SCE) des Redoxpaars $3^\oplus*/3$.

Als Quenchreagens diente entweder *N,N'*-Dimethyl-p-toluidin oder PPh₃ selbst; d. h. beim Ligandenaustausch mit PPh₃ spielen sowohl der Starterkomplex als auch der eintretende Ligand eine Doppelrolle.

Es ist wohl korrekt anzunehmen, daß die 19-Elektronenspezies 3^\oplus substitutionsstabil ist und in einem dissoziativen Prozeß MeCN verliert, bevor PPh₃ eintritt. Dabei wird die stark reduzierende 19-Elektronenspezies 4^\oplus gebildet (Schema 17).

Obwohl Wrighton et al. damit ein gut funktionierendes Zweikomponentensystem hatten, das sich durch sichtbares Licht selbst aktiviert, ist eine breitere Anwendung der Photoelektrokatalyse denkbar, wenn man sich nicht auf photoaktive Komplexe beschränkt. Da der Photoprozeß ein ka-



Schema 17. Photoelektrokatalyszyklus für den Austausch von MeCN gegen PPh₃ im 18-Elektronen-Komplex 3^\oplus .

Start der Photoreaktion: $3^\oplus \xrightarrow{h\nu} 3^\oplus* \xrightarrow{-Q} 3$;

Kettenfortpflanzung: $3 \xrightarrow{-\text{MeCN}} [\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})] \xrightarrow{\text{PPh}_3} 4 \xrightarrow{-3^\oplus} 4^\oplus$.

talytischer Vorgang ist, könnte man für die Photoelektrokatalyse von Reaktionen photostabiler Komplexe einen externen Photokatalysator einsetzen^[86].

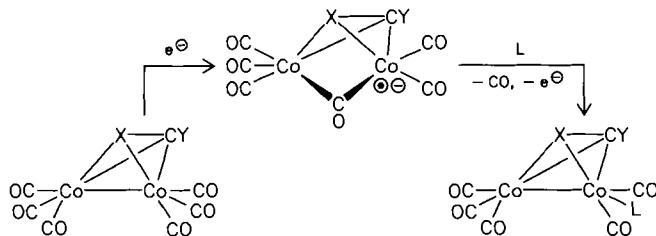
8.5. Selektiver Austausch von Carbonylliganden in Dimetallkomplexen und -clustern (Reduktion)

Dieses Gebiet wurde von Rieger et al. erschlossen^[76], indem sie zeigten, daß bei Einwirkung eines katalytischen kathodischen Stroms in Clustern des Typs $[\text{YCCo}_3(\text{CO})_9]$ ($\text{Y} = \text{Ph}, \text{Cl}$) CO-Liganden leicht durch Phosphit- oder Phosphanliganden ersetzt werden können. Gleichstrompolarographische Untersuchungen sowie cyclovoltammetrische Studien zeigten, daß der Strom der ersten Reduktionswelle in Gegenwart des P-Liganden nahezu auf Null sinkt und gleichzeitig die für das Substitutionsprodukt erwartete Welle auftaucht. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die zweikernige Verbindung $[(\text{PhCCPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ ^[76]. Rieger et al.^[76] zogen daraus den vernünftigen Schluß, daß sich das zusätzliche Elektron in den Radikalionen der zwei- und dreikernigen Cobaltkomplexe in einem Metall-Metall-antibindenden Orbital aufhält, was zur Spaltung einer Co–Co-Bindung führt. Aus einer endständigen Carbonylgruppe eines der Co-Zentren wird daraufhin ein verbrückender Ligand, so daß eines der Co-Zentren wieder über 18 Valenzelektronen verfügt. Das andere Co-Zentrum, das die negative Ladung trägt, hat nur 17 Valenzelektronen und ist daher das aktive Zentrum, das – genau wie bei den einkernigen Komplexen – für einen schnellen Übergang $17 \text{ e}^\ominus \rightleftharpoons 19 \text{ e}^\ominus$ sorgt. Dabei tritt der P-Donor-Ligand ein, und einer der CO-Liganden verläßt das Molekül (Schema 18).

Damit übereinstimmend zeigten Rieger, Robinson et al.^[87], daß das beobachtete Verhältnis i_p^a/i_p^c (Strom am anodischen/kathodischen Peak im CV) für den primären Elektrodenprozeß (d. h. die Lebensdauer des primären Radikalionen) durch die Gegenwart von Lewis-Basen oder CO nicht beeinflußt wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist demnach die Reaktion dieses primären Cluster-Radikalions mit einer Spezies, die schnell mit

der Lewis-Base reagiert, ohne daß die Lewis-Base am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist.

Schließlich können auf diese Art die CO-Liganden in den Alkindicobaltkomplexen schrittweise durch ein, zwei oder drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ - sowie durch ein oder zwei PPh_3 -Liganden ersetzt werden. Die Ausbeuten bei Hexafluorbutin als Alkinligand waren gut (es wurden z. B. Monosubstitutionsprodukte für $\text{L} = \text{MeCN}$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, PPh_3 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ erhalten), im übrigen ließen sie sich mit der Lebensdauer des jeweiligen Alkindicobaltkomplex-Radikal-anions korrelieren^[88].

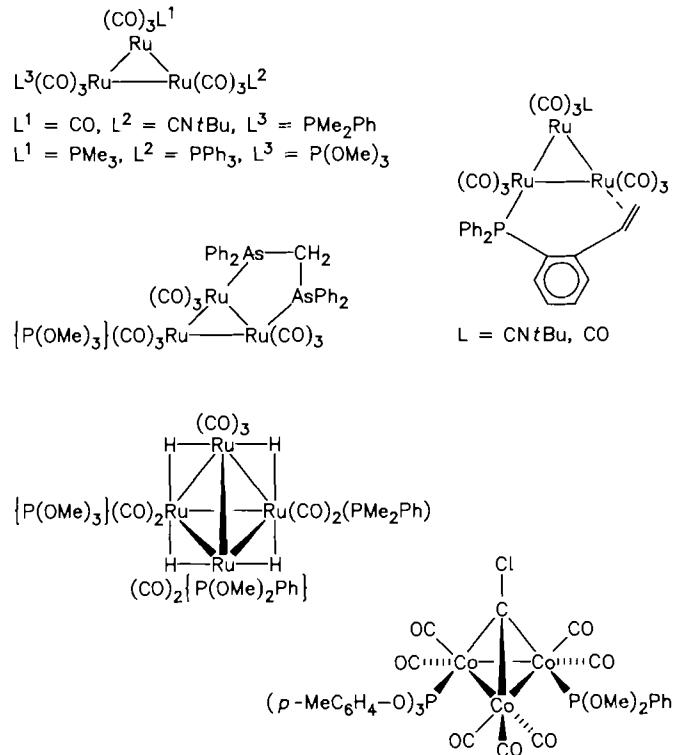


Schema 18. Von Rieger et al. vorgeschlagener Mechanismus für den Austausch von CO gegen PR_3 in paramagnetischen zwei- [$\text{X}=\text{CY}$; $\text{Y}=\text{Ph}$; $\text{L}=\text{PPh}_3$, PBu_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$] und dreikernigen Co-Komplexen [$\text{X}=\text{Co}(\text{CO})_3$; $\text{Y}=\text{Ph}$, Cl ; $\text{L}=\text{Phosphoran, Phosphit}$].

Mehrere kürzlich von Downard, Robinson und Simpson veröffentlichte Arbeiten^[88b] beschreiben den ETC-katalysierten Ersatz von CO durch mehrzählige Liganden (dpmm, dppe, ttas und tpme) in Clustern des Typs $[\text{RCCo}_3(\text{CO})_9]$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Me}$). Hier handelt es sich um einen der seltenen Fälle, in denen die ETC-Katalyse keinen Vorteil gegenüber dem traditionellen thermischen Verfahren brachte. Die katalytische Effizienz des ersten Zweielektronenligandenaustauschs ist unabhängig von den späteren, aber die Reaktionsgeschwindigkeit ist solvensabhängig. Die abschließende Chelatisierung des „baumelnden“ Liganden in $[\text{RCCo}_3(\text{CO})_8(\text{L}-\text{L})]$ ist sehr viel langsamer und mit geringerer katalytischer Effizienz verbunden. Bruce et al. haben in zwei Veröffentlichungen ähnliche elektrokatalytische Synthesen für mehr als 40 Cluster (Fe_3 , Ru_3 , Ru_4 , Os_5 , Co_6 , Rh_6) beschrieben^[89, 90]. Hier wurden CO-Liganden nacheinander durch P-, As- und C-Donorliganden ersetzt. Die durch $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{CO}]$ gestarteten Reaktionen waren bei Raumtemperatur oder nur wenig höheren Temperaturen schnell. Diese eindrucksvollen Arbeiten zeigten die Effizienz und Anwendungsbreite der elektrokatalytischen Methode. Da die Liganden so einfach und glatt eingeführt werden können, verwirklichten die Autoren durch sequentielle Einführung verschiedener Liganden eine Reihe interessanter Kombinationen (Schema 19)^[90]. Auf diese Weise wurden – ausgehend von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ – die ersten drei gemischt substituierten $\text{R}_3\text{As}/\text{R}_3\text{P}$ -Ru-Cluster sowie die ersten Olefin-Ru-Cluster synthetisiert. Darüber hinaus wurden ungewöhnliche Olefin-Isocyanid- PR_3 -Cluster des Rutheniums hergestellt.

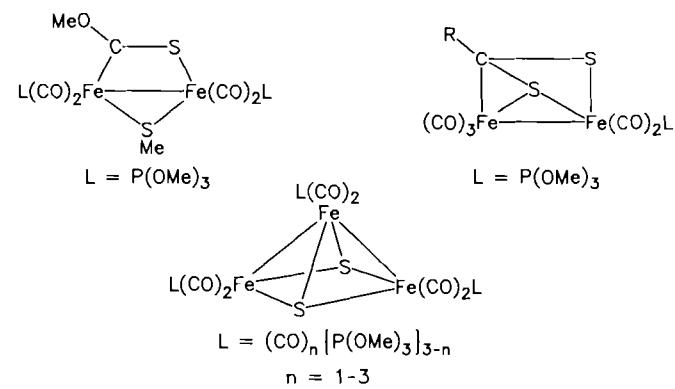
Da bei diesen Untersuchungen auch chirale Cluster erhalten wurden, weisen Bruce et al. darauf hin^[90], daß die Elektrokatalyse für die Synthese neuartiger, optisch aktiver Clustertypen ideal sein sollte. Die Chiralität resultiert hier aus der Ligandenkombination im Homometallcluster, und die Methode ist daher komplementär zur Strategie, chirale

Cluster über die Verwendung mehrerer Metalle^[91a] oder optisch aktiver Liganden^[91b] zu erhalten.



Schema 19. Durch sequentiellen CO-L-Austausch erhaltene Cluster (ausgewählte Beispiele).

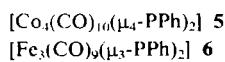
Patin, Darchen et al.^[92-96] berichten über die elektrokatalytische Synthese von Fe_2 - und Fe_3 -Komplexen unter Verwendung eines kathodischen Stroms. Diese Verbindungen entstanden ebenfalls durch den sequentiellen Austausch von CO- gegen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden (Schema 20). Mit die-



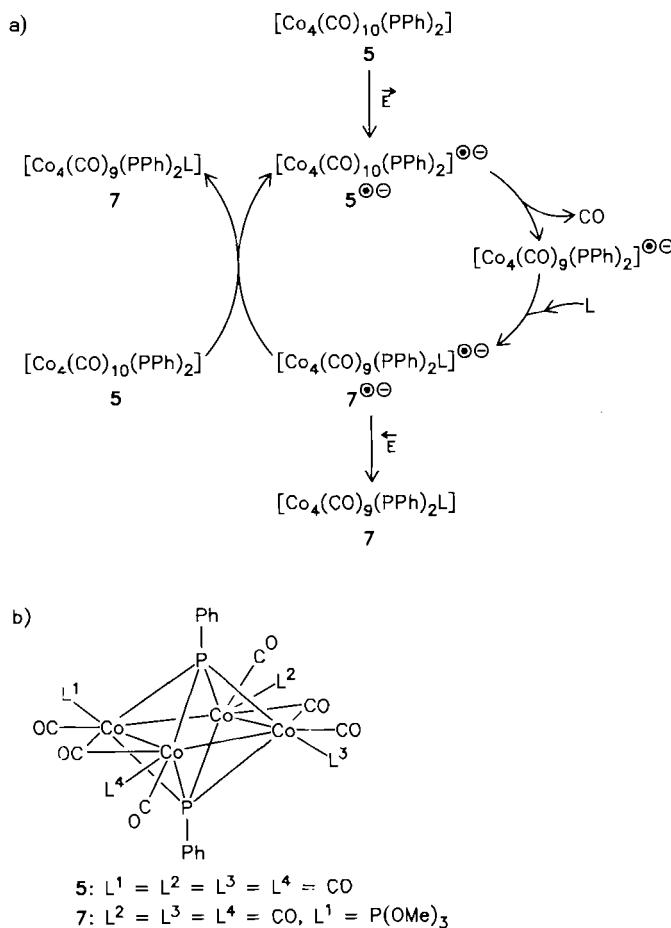
Schema 20. Beispiele für elektrokatalytisch hergestellte Fe-Komplexe.

sem Verfahren oder auf thermischem Weg ließ sich der Komplex $[(\text{RO}-\text{C}(\text{SMe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ umlagern in den Komplex $[(\mu_2-\text{RO}-\text{CS})(\mu_2-\text{SMe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{-Adamantyl}$)^[95].

Kürzlich haben Kochi et al. den sequentiellen Ersatz von CO-Liganden in den phosphandiyl-überdachten Clustern **5** und **6** durch P-Donorliganden im wesentlichen unter An-



wendung eines kathodischen Stroms untersucht^[97, 98, 100–102]. Die Coulomb-Ausbeuten waren niedrig (zwischen 4 und 11), da sich die Radikal-anion-Intermediate ähnlich schnell zersetzen wie im Fall der Alkindicobaltsysteme (Schema 18)^[76, 87, 88]. Die Lebensdauer der primären Radikal-anionen ist von der P-Donor-Konzentration unabhängig, d.h. nicht der nucleophile Angriff auf das primäre Radikal-anion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, sondern die Bildung eines anderen Intermediats, das dann mit dem P-Donormolekül reagiert. Dieses Verhalten scheint also in der Clusterchemie weit verbreitet zu sein. Präzedenzfälle dafür, daß vor dem Ligandenaustausch eine Metall-Metall-Bindung gespalten wird, wurden von *Vahrenkamp* bei Systemen mit abgeschlossener Valenzschale gefunden^[99]. Ob jedoch in **5** eine Co-Co-Bindung oder eine Co-P-Bindung gespalten wird, ist noch nicht geklärt. Die einfach, doppelt und dreifach P(OMe)₃-substituierten Co₄-Cluster konnten unter Verwendung eines kathodischen Stroms selektiv hergestellt werden, und zwar bei einem Potential, das nur etwas negativer war als E° von **5**.

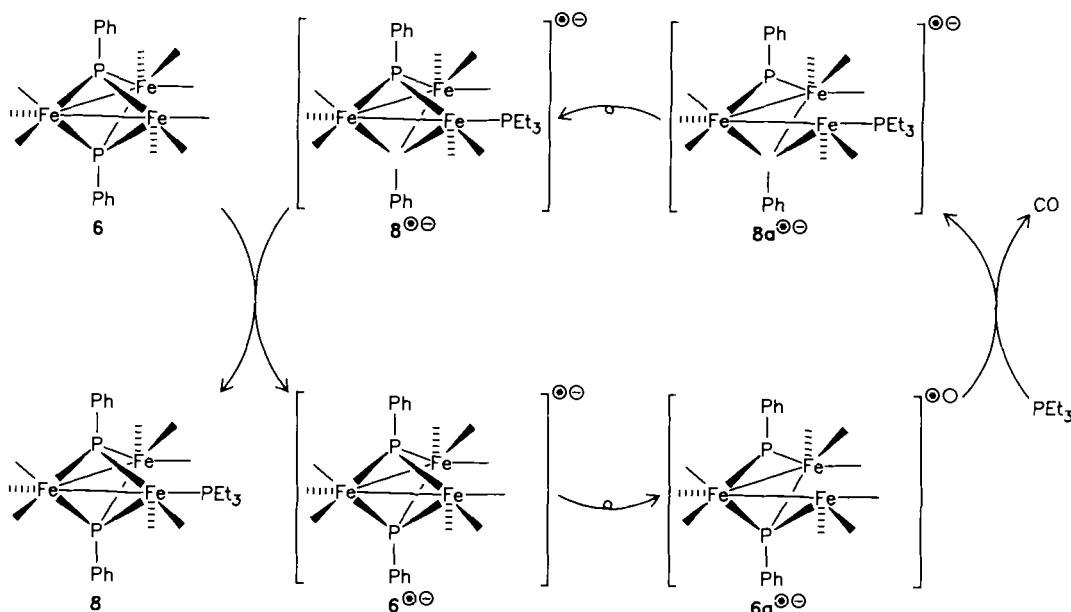


Schema 21. Elektrokatalytischer Austausch von CO gegen P(OMe)₃ in dem zweifach überdeckten Co₄-Cluster **5** [97]. a) Elektrokatalysemechanismus bei einem kathodischen Strom mit niedriger Coulomb-Ausbeute (Monosubstitution zu **7**). Zahl und Strukturen der sekundären Radikal-anion-Intermediate sind nicht bekannt (Spaltung der Co-Co- oder der Co-P-Bindung?). b) Für die Regioselektivität bei Polysubstitution gilt: Disubstitution: $L^1 \cdot L^3 = \text{P(OMe)}_3$, $L^2 = L^4 = \text{CO}$; Trisubstitution: $L^1 = L^2 = L^3 = \text{P(OMe)}_3$, $L^4 = \text{CO}$. Der tetrasubstituierte Cluster ($L^1 = L^2 = L^3 = L^4 = \text{P(OMe)}_3$) ist nicht elektrokatalytisch, wohl aber auf anderem Weg zugänglich [98].

Wie die niedrigen Coulomb-Ausbeuten zeigen, handelt es sich um kurze Katalyseketten, bei denen diese Wahl des Potentials die Bildung des neutralen Substitutionsprodukts durch heterogenen ET an der Elektrode erleichtert ($\text{ML}^{\bullet-} \rightarrow \text{ML}$; in Schema 21: $\text{M} = \text{Co}_4(\text{CO})_9(\text{PPh})_2$; vgl. auch Schema 6).

In ähnlicher Weise tauscht auch der Cluster **6** bei Anlegen eines kathodischen Potentials nacheinander ein, zwei oder drei CO-Liganden gegen P(OMe)₃-Liganden aus^[100–102]. Die Coulomb-Ausbeuten liegen hier zwischen 10 und 20. Wie bei **5** kann auch hier durch die Wahl des Potentials die jeweils gewünschte Anzahl von Ligandenaustauschreaktionen erreicht werden. Dieser generelle Befund in der Clusterchemie ist charakteristisch für kurze Katalyseketten. Man beachte, daß die Zahl der CO-Austauschreaktionen, wenn keine Nebenreaktionen der paramagnetischen Intermediate auftreten (d.h. wenn die Katalyseketten so lang wären, wie dies in der Reihe der einkernigen Mn¹-Komplexe, Abschnitt 8.1, der Fall war), nur von den relativen Geschwindigkeiten der sukzessiven CO-Austauschreaktionen und schließlich von der Menge des in Lösung befindlichen P-Donorliganden abhängen würde. Mit Phosphan im Überschuß wäre die Reaktion dann hinsichtlich der Anzahl der CO-Austauschreaktionen nicht selektiv. Unseres Wissens wurde dieser Punkt bisher noch nicht als Ursache für die schöne Selektivität diskutiert, die von allen Autoren bei der elektrokatalytischen Clustersynthese beobachtet wurde. Wenn die Ausbeuten optimiert werden, verschlechtert sich unter Umständen die Coulomb-Ausbeute deutlich. In den meisten Fällen ist nichts über die Radikal-anion-Intermediate der Elektrokatalysecyclen bekannt. Während die oxidative Elektrokatalyse direkt das „aktive 17-Elektronen-Zentrum“ liefert, ist dies bei der Reduktion nicht der Fall. Hier sind vielmehr beträchtliche strukturelle Umwandlungen notwendig, für die es bereits vernünftige Vorschläge gibt. Bei jedem Schritt der Reaktionsfolge können Nebenreaktionen auftreten und die Kette verkürzen. Glücklicherweise konnten *Kochi* und *Ohst* bei ihren Elektrokatalyse-Untersuchungen an **6**^[100–102] die Natur dieser paramagnetischen Intermediate aufzeigen. Über die ³¹P-Kopplungen beider Phosphandiyl-„Dächer“ und des eintretenden P-Donorliganden konnte ESR-spektroskopisch folgender Ablauf ermittelt werden (Schema 22): Öffnung einer Fe-P-Bindung im Cluster-Anion ($\mu_3 \rightarrow \mu_2$ -Übergang des Phosphandiyls), Reaktion von PEt₃ mit dem nun offenen Cluster-Anion, Schließung des offenen phosphansubstituierten Cluster-Anions zum Anion des Produkts **8** ($\mu_2 \rightarrow \mu_3$ -Übergang des Phosphandiyls). Diese einzigartige Beweisführung^[100] bestätigt zum einen die Notwendigkeit eines reaktiven 17-Elektronen-Zentrums, das durch die Spaltung einer Clusterkante entsteht, und zum anderen zeigt sie, daß eine Fe-P-Bindung leichter gespalten wird als eine Fe-Fe-Bindung. Sie unterstreicht ferner die bedeutende Rolle der Phosphandiylbrücken (Schema 21), die auch für nicht elektrokatalysierte Reaktionen gilt^[98].

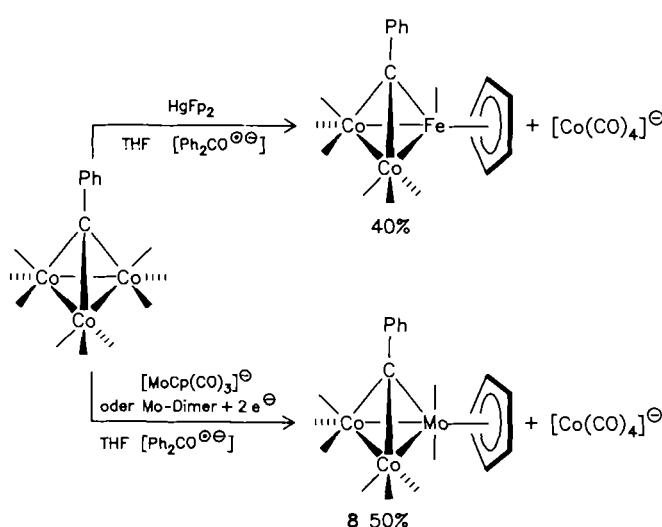
Robinson, Simpson et al.^[103] stellten elektrokatalytisch heteronucleare Cluster her, indem sie anstelle der P-Donorliganden anionische Übergangsmetallkomplexe als Nucleophile verwendeten. Es wurden die Cluster $[\text{RCCO}_3(\text{CO})_9]$ ($\text{R} = \text{Me, Ph, H}$), und als Nucleophile $[\text{MCp}(\text{CO})_3]$ -Anionen ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) oder Fp° einge-



Schema 22. Elektrokatalytischer Austausch von CO gegen einen P-Donorliganden im zweifach überdachten Cluster **6**: Die vier am Katalysezyklus beteiligten Radikal-anionen $6^{\circ\ominus}$, $6a^{\circ\ominus}$, $8^{\circ\ominus}$ und $8a^{\circ\ominus}$ wurden ESR-spektroskopisch in einer stufenweisen Sequenz bei tiefer Temperatur charakterisiert (Kopplung mit dem (den) P-Ligand(en)).

setzt. (Vermutlich reduziert das letztere den Co_3 -Cluster; $[\text{HgFp}_2]$ gab gute, Fp° schlechte Ausbeuten, Schema 23.) Die Reaktion wurde durch das Radikal-anion $\text{Ph}_2\text{CO}^{\circ\ominus}$ gestartet. Der Co_2Mo -Cluster **8** war bereits von Vahrenkamp

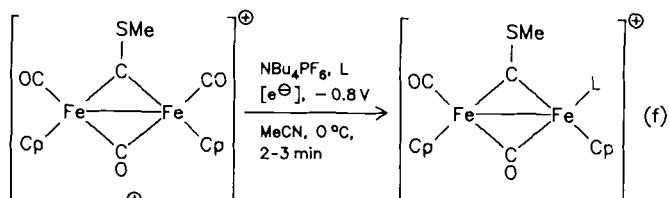
Die Ergebnisse cyclovoltammetrischer Untersuchungen stützen den elektrokatalytischen Mechanismus, und die Coulomb-Ausbeuten lagen zwischen 32 und 46 (nur für PPh_3 waren sie schlechter: 2.4).



Schema 23. Elektrokatalytische Synthese heteronuklearer Cluster unter Verwendung einer anionischen Übergangsmetallspezies als Nucleophil.

et al. synthetisiert worden^[104a,b]. Diese nicht elektrokatalytische Synthese erfordert jedoch ein dreitägiges Refluxieren in Benzol. Mit Hilfe der Elektrokatalyse sind also sowohl homo- als auch heteronukleare chirale Cluster zugänglich.

Kürzlich berichteten Angelici et al.^[104c], daß das relativ stabile Radikal **9[°]** mit einem verbrückenden Thiocarbonyl-Liganden, das durch eine Einelektronenreduktion seiner kationischen Vorstufe **9⁺** erhalten wird, den Austausch von CO- gegen P-Donorliganden in **9[°]** katalysiert [Gl. (f)].



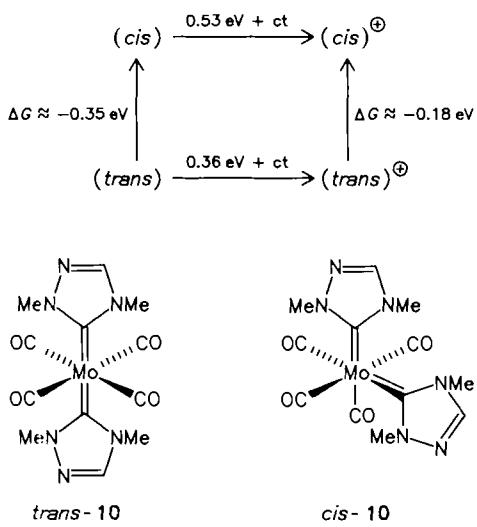
$L = \text{PEt}_3, \text{PM}_{\text{e}}\text{Ph}, \text{PM}_{\text{e}}\text{Ph}_2, \text{CNfBu}$

Da der einfache und effiziente Austausch von CO- gegen P-Donorliganden auf elektrokatalytischem Weg in einkernigen Komplexen nicht bekannt ist, verläuft der Austausch in einer verbrückten zweikernigen Verbindung wie **9[°]** möglicherweise wie in den Clustern. Das würde bedeuten, daß entweder die Fe–Fe-Bindung (vgl. Co–Co-Bindungsbruch, Schema 18) oder eine Fe–C(Carbin)-Bindung (vgl. Fe–P-Bindungsbruch, Schema 22) gespalten würde.

8.6. Isomerisierung (Oxidation oder Reduktion)

Die Berichte von Rieke, Öfele et al.^[105,106] über die Isomerisierung der Komplexe $[\text{M}(\text{carben})_2(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; Carben = 2,4-Dimethyl-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-yliden, 1,3-Dimethyl-1,3-dihydroimidazol-2-yliden (imid) oder 1,3-Dimethyl-dihydrobenzimidazol-2-yliden) sind für die Elektrokatalyse von großem Interesse, da sie deutlich vor der „Explosion“ der Methode in den achtziger Jahren erschienen. Diese Pionierarbeiten berücksichtigen sowohl elektrochemische als auch präparative Aspekte und behandeln die Kinetik und die Thermodynamik der Isomerisie-

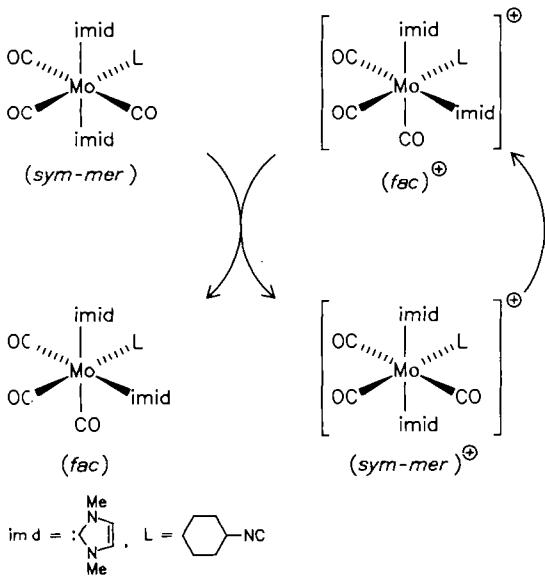
rungssprozesse sehr ausführlich. Die anodisch katalysierten *trans*-*cis*-Isomerisierungen z. B. von **10**^[105] (Coulomb-Ausbeute > 10) verlaufen entsprechend dem Energiediagramm in Schema 24.



Schema 24. Energiediagramm der elektrokatalytischen *trans*-*cis*-Isomerisierung von **10**. ct = Konstante.

Die ähnlichen Carbenkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Mo(imid)}_2(\text{CO})_3\text{L}]$ (L ist ein C-, N- oder P-Donorligand, z. B. Cyclohexylisocyanid, Triethyl- oder Triphenylphosphoran, Pyridin) können in der *facialen* (*fac*) oder in der *syminmetrischen* (*sym*) oder *asymmetrischen* (*asym*) mericlinalen (*mer*) Form vorliegen.

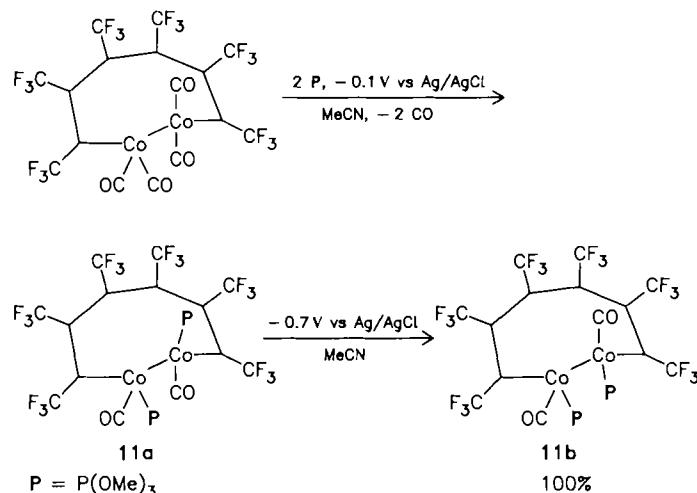
Der *sym-mer*-Komplex wird innerhalb weniger Minuten unter Bildung des *fac*-Komplexes elektrolysiert (Schema 25). Die Coulomb-Ausbeute ist > 10. Der *fac*-Komplex wird in das Kation des *asym-mer*-Isomers überführt^[106]. Sowohl der Redoxprozeß als auch die Isomerisierung sind stark von der Natur des Liganden L abhängig.



Schema 25. Elektrokatalysezyklus der anodisch gestarteten Isomerisierung *sym-mer* → *fac* der Biscarbenkomplexe $[\text{Mo(imid)}_2(\text{CO})_3\text{L}]$ ($k = 0.4 \text{ s}^{-1}$ bei -20°C in CH_2Cl_2 für $\text{L} = \text{Cyclohexylisocyanid}$).

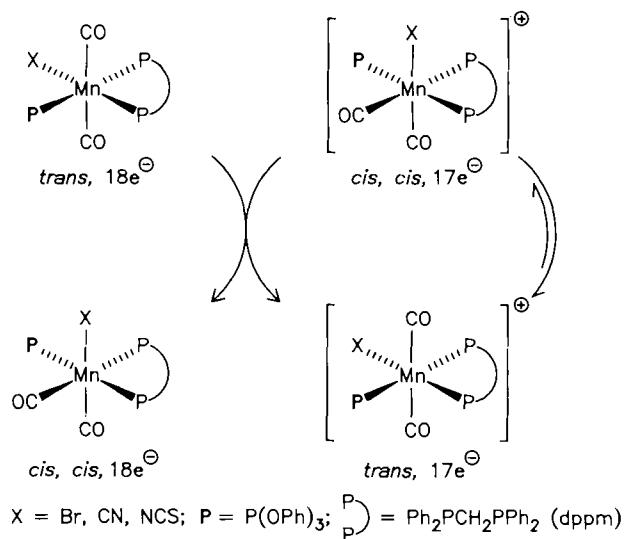
Robinson, Simpson et al. berichten von der Isomerisierung des „Flyover“-Komplexes **11**^[107]. (Dieser Komplex $[\text{Co}_2((\text{CF}_3\text{C}_6)\text{Cl}_6)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ **11**

wird genau wie das Monophosphitanalogon durch selektive elektrokatalytische Reduktion (-0.1 V vs. Ag/AgCl) des Tetracarbonylkomplexes hergestellt; Schema 26.) Der blaue Bisphosphitkomplex **11a** isomerisiert unter Einwirkung eines kathodischen Stroms bei -0.7 V (vs. Ag/AgCl) quantitativ zu einem violetten Komplex **11b**. Die Autoren erklären diesen Prozeß mit der Spaltung der Co-Co-Bindung im primären Radikalanion und der Umwandlung einer Carbonylgruppe in einen verbrückenden Liganden. Ausgehend vom Tetracarbonylkomplex kann folglich je nach Wahl des Potentials jedes Isomer selektiv synthetisiert werden: -0.1 V bzw. -0.7 V vs. Ag/AgCl in MeCN oder CH_2Cl_2 mit Bu_4NClO_4 (Schema 26).



Schema 26. Elektrokatalytische Synthese und Isomerisierung des „Flyover“-Komplexes **11** (reduzierend gestartet). Für die Isomerisierung **11a** → **11b** sind katalytische Mengen eines Reduktionsmittels erforderlich.

Connelly et al. haben gezeigt^[108], daß oktaedrische Mn^{1+} -Komplexe elektrokatalytisch *trans*-*cis*-isomerisiert werden können; die Reaktion in CH_2Cl_2 mit katalytischer anodischer Strommenge ($+0.5 \text{ V}$ vs. SCE, Schema 27) ist quanti-



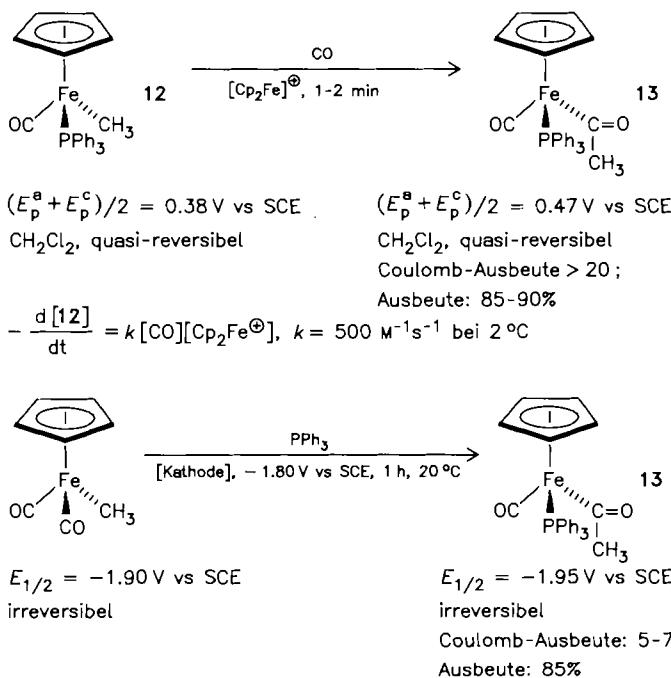
Schema 27. Elektrokatalysezyklus der anodisch gestarteten *trans*-*cis*-Isomerisierung von $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{X}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]_{\text{dppm}}$. (Man beachte, daß das *trans*-konfigurierte Komplex-Kation stabiler ist als das *cis*-konfigurierte.)

tativ. Interessanterweise ist das *trans*-Kation stabiler als sein *cis*-Isomer, und tatsächlich entsteht bei der stöchiometrischen Oxidation der neutralen *cis*-Form das *trans*-Kation. Die starke Triebkraft im elektrokatalytischen System geht auf den günstigen Unterschied in den Redoxpotentialen zurück. Bereits früher hatten Bond et al. festgestellt^[109], daß die Form der Wellen in den CVs dieser Komplexe nur mit der Annahme einer Kreuz-Redoxreaktion erklärt werden kann (vgl. Schema 27). Andere ETC-katalysierte Strukturumwandlungen sind in Abschnitt 8.5 erwähnt^[95].

8.7. Insertion unter CO-Wanderung (Oxidation oder Reduktion) und CO-Eliminierung (Reduktion)

8.7.1. CO-Insertion: oxidativer versus reduktiver Start

Sowohl durch Oxidation als auch durch Reduktion ist der Acetylkomplex **13** zugänglich (Schema 28). Der feine



Schema 28. Elektrokatalytische CO-Insertion in die Eisen-Methyl-Bindung von **12** und $[\text{FpCH}_3]$. Durch geeignete Wahl des externen Liganden und der Startbedingung (oxidierend bzw. reduzierend) wird das gleiche Produkt **13** erhalten.

Unterschied liegt in der Natur eines Liganden im Edukt (PPh_3 in **12**, CO in $[\text{FpCH}_3]$). Der Wechsel von PPh_3 zu CO reicht aus, um die relativen Elektronendichten am Eisenzentrum im Edukt und im Produkt umzudrehen, so daß der ET-Fortpflanzungsschritt in beiden Fällen exergonisch ist. Die beiden Untersuchungen wurden im Abstand von nur wenigen Monaten von Vlček et al. (reduktiver Start)^[110] sowie Magnuson, Giering et al. (oxidativer Start)^[111] veröffentlicht.

Der oxidative Prozeß ist extrem effizient, da die Kreuz-Redoxreaktion eine hohe Triebkraft liefert ($\Delta G \approx 2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der reduktive Prozeß ist aufgrund von Nebenreaktionen der Radikalanionen $[\text{FpCH}_3]^\ominus$ und 13^\ominus weniger effizient (weder die Reduktion von $[\text{FpCH}_3]$ noch die von **13** ist reversibel). Die aus der Kreuz-Redoxreaktion

resultierende Triebkraft ist zwar vorhanden, aber vermutlich ist sie geringer als die des Oxidationsprozesses ($\Delta E_{1/2} = 0.05 \text{ V}$; die thermodynamischen Potentiale sind aber nicht bekannt).

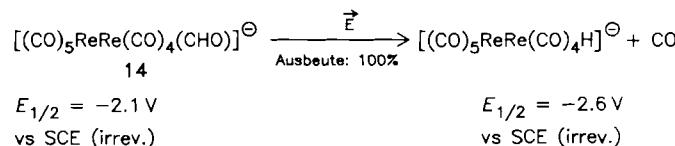
Aus diesen Überlegungen folgt für den Anwender, wenn er im Falle einer isergonischen Kreuz-Redoxreaktion zwischen oxidativer und reduktiver Elektrokatalyse wählen kann, daß er die relative Reversibilität der Wellen im CV für Oxidation und Reduktion betrachten sollte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Oxidation günstiger ist, da ihr Katalysecyclus kurz ist im Vergleich zu dem der Reduktion. In Einklang damit sind die Coulomb-Ausbeuten bei der Oxidation höher (siehe Schema 28).

8.7.2. CO-Eliminierung: vom Formyl- zum Hydridokomplex (Reduktion)

Es ist wohlbekannt, daß Formylkomplexe relativ zu den korrespondierenden Hydridokomplexen instabil sind (die CO-Insertion in eine M-H-Bindung ist energetisch ungünstig). Die CO-Eliminierung kann allerdings sehr langsam sein, so daß mehrere stabile Formylkomplexe isoliert werden könnten^[112]. Es überrascht daher nicht, daß die Elektrokatalyse die CO-Eliminierung aus Formylkomplexen deutlich erleichtern kann. Da ein Hydridoligand stärker elektronenschiebend ist als ein Formylligand, sollte ein reduktiver Start die zweite Triebkraft für die elektrokatalytische CO-Eliminierung liefern.

Kochi et al. haben gezeigt^[113], daß der stabile anionische Formylkomplex **14** bei einem Potential von -2.1 V in den *cis*- $[(\text{CO})_5\text{ReRe}(\text{CO})_4(\text{CHO})]^\ominus$ **14**

Hydridokomplex überführt werden kann. Bei diesem Potential wird eine irreversible Reduktion beobachtet (Schema 29). Der Prozeß verbraucht nur 0.035 F pro Mol **14** (Coulomb-Ausbeute = 30). Der Hydridokomplex zeigt im CV eine Reduktionswelle bei -2.6 V , die im CV von **14** beobachtet werden kann, wie man dies für eine elektrokatalytische Eliminierung erwartet. Mit Anthracennatrium



Schema 29. Bildung eines Hydridoliganden aus einem Formylliganden durch CO-Eliminierung. Beide Kettenfortpflanzungsschritte sind stark exergonisch, und der elektrokatalytische Prozeß ist effizient.

(5 mol-%) in THF wird innerhalb von 10 min bei 25°C ebenfalls eine Ausbeute von 75% erzielt. Radikale sind als Starter sogar noch effizienter.

9. Schlußbemerkungen

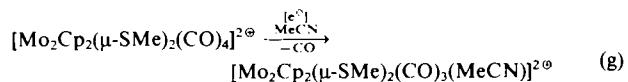
Die metallorganische Elektrokatalyse geht zurück auf Feldbergs Entdeckung des ECE-Mechanismus und seine Aufklärung mit Hilfe schneller elektrochemischer Methoden vor ca. 15 Jahren. Sie gleicht der von Kornblum ent-

deckten elektrokatalytischen Substitution ($S_{N}R1$ -Mechanismus), die von *Bennett* in der Arenchemie angewendet wurde und für die *Savéant* und *Amatore* die a-dimensionale Methode der kinetischen Untersuchung eingeführt haben. Die kinetischen Barrieren der meisten klassischen Organometallreaktionen können mit dieser Technik überwunden werden. Die Untersuchungen haben die außergewöhnliche Reaktivität von 17- und 19-Elektronen-Übergangsmetallzentren in Mono- und Polymetallkomplexen klar gezeigt. Sie ermöglichen darüber hinaus deutlich bessere Synthesen vieler bekannter Komplexe. Auch einige anspruchsvolle chirale Cluster wurden bereits erfolgreich hergestellt; die dabei erreichten Selektivitäten stehen in krassem Gegensatz dazu, daß man auf den mühsamen klassischen Synthesewegen nur Mischungen hatte erhalten können. Die Beschränkung der Coulomb-Ausbeuten ist einer der Gründe für diese Selektivität; die resultierende ET-Kette wird bei diesen reduktiven Elektrokatalysereaktionen durch Nebenreaktionen der Radikal-anion-Intermediate verursacht. Die oxidative Elektrokatalyse dagegen, zu der *Kochi* umfassende Beiträge liefert hat, wird zumeist bei einkernigen Verbindungen eingesetzt. Aufgrund eines kleinen Katalysecycles können mit ihr hohe Coulomb-Ausbeuten erzielt werden (assoziative Mechanismen mit $17e^-$ -Spezies $\rightleftharpoons 19e^-$ -Spezies). Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die reduktive elektrokatalytische Clustersynthese der nucleophilen aromatischen Substitution auf merkwürdige Art ähnelt^[114]; beide sind mit dem gleichen Problem, den Nebenreaktionen der radikalischen Intermediate, behaftet (Schema 30). Sicherlich war für die

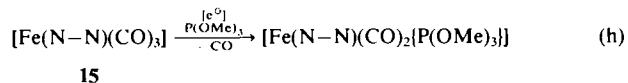
Ergänzung (19. November 1987)

Seit Einreichung dieser Übersicht sind einige wichtige Veröffentlichungen zum Thema erschienen.

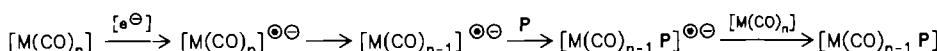
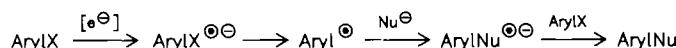
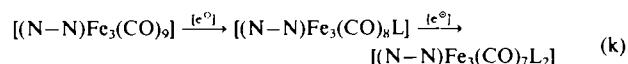
J. E. Guerchais et al.^[115] haben neben anderen interessanten ET-Reaktionen den elektrokatalytischen Austausch von CO gegen MeCN (Reduktion) in einem zweikernigen Molybdänkomplex beschrieben [Gl. (g)].



Lahuerta, Latorre et al. haben CO in **15** durch P(OMe)₃ ersetzt [Reduktion; Gl. (h), N—N = 2,3-Diazanorbornen] –



einer der seltenen Fälle eines CO-Austauschs in einem einkernigen Komplex^[116a]. Dieser Untersuchung war die Studie des eher klassischen mehrfachen Austauschs von CO gegen P(OMe)₃-Liganden in dem verwandten dreikernigen Eisenkomplex $[(\text{N}-\text{N})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ ^[116b] vorausgegangen [Reduktion; Gl. (k), L = P(OMe)₃].



Schema 30. Enge Analogie zwischen $S_{N}R1$ -Reaktion und reduzierend gestartetem CO-Ersatz in Clustern. $X^\ominus = \text{Cl}^\ominus$, $\text{Nu}^\ominus = \text{NH}_3^\ominus$, $\text{P} = \text{PR}_3$. Beide Prozesse werden aufgrund langer Katalysecycles durch Nebenreaktionen gestört.

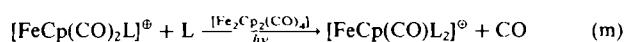
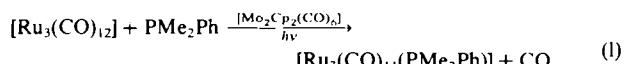
Fortschritte in der metallorganischen Elektrokatalyse die Erschließung des verwandten breitgefächterten Gebiets in der Organischen Chemie in den siebziger Jahren eine große Hilfe. Vermutlich wird dieses Gebiet in nächster Zukunft weiter expandieren und um viele Berichte über bisher nicht erforschte elektrokatalytische Mechanismen und katalytische Umwandlungen organischer Liganden bereichert werden.

Mein Dank gilt Françoise Moulines und Dr. Marc Lacoste für ihre Unterstützung und für hilfreiche Diskussionen sowie der Universität Konstanz, an der das Manuskript zu diesem Bericht im Sommer 1986 entstanden ist. Professor Hans H. Brintzinger danke ich für angenehme Diskussionen über dieses Thema und Professor Gottfried Huttner sowie seiner Gruppe für die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Eingegangen am 8. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 3. Februar 1987 [A 668]
Übersetzt von Dr. Annette Schier, Garching

Der elektrokatalytische Austausch von CO gegen PMe₂Ph oder PMePh₂ im Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\text{tripod})]$ (tripod = $\text{RC}(\text{PPh}_3)_3$) wurde von *Lemoine et al.* kathodisch gestartet^[117a]. Wird ein Co durch Fe oder Ru ersetzt, so kann der Austausch von CO gegen PR₃ (R = Me, Ph) oder gegen DMF auf gleiche Weise auch in diesen einfach geladenen Clustern herbeigeführt werden^[117b]. *Kotz* und *Garcia* haben gezeigt^[117c], daß der elektrokatalytische Ersatz von Iodid durch ein Solvensmolekül in $[\text{MoCp}_2\text{I}_2]$ mit dem oxidierten Agens $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ gestartet werden kann.

Von *Tyler et al.* wurde berichtet^[118], daß in $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{P}(\text{nBu})_3]^\oplus$ photogenerierte 19-Elektronen-Spezies den Austausch von CO gegen PMe₂Ph [Gl. (l)] bzw. PnBu₃ [Gl. (m), L = PnBu₃] bewirken. Reaktion (m)

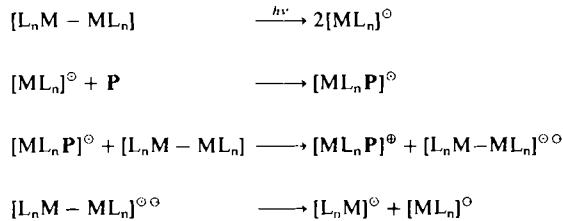


stützt die Behauptung, daß bei der Photolyse von $[Fe_2Cp_2(CO)_4]$ in Gegenwart eines P-Donors elektronenreiche Spezies gebildet werden^[117, 118].

Die Disproportionierung der dimeren Verbindungen $[Fe_2Cp_2(CO)_4]$, $[Mo_2Cp_2(CO)_6]$ und $[M_2(CO)_{10}]$ ($M = Mn, Re$) in Gegenwart verschiedener Liganden nach Gleichung (n) kann durch eine katalytische Menge Photonen (Quan-

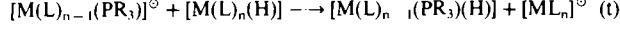
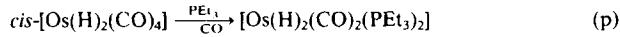
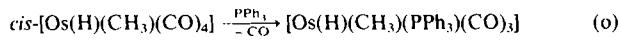


tenausbeute $\gg 1$) oder Elektronen ausgelöst werden (Reduktion)^[119]. Diese wichtigen Reaktionen sind dann elektrokatalytisch im hier verwendeten Sinn, wenn sie durch Reduktion (ET durch einen Starter und in den Kettenfortpflanzungsschritten) gestartet werden; wenn es sich bei dem Starter um ein Photon handelt, enthält erst die dritte Teilreaktion einen Elektronentransfer, aber die Reaktion kann im weitesten Sinne doch noch als elektrokatalytisch bezeichnet werden. Reaktion (n) unterscheidet sich in einem weiteren Punkt von allen anderen in dieser Übersicht beschriebenen elektrokatalytischen Reaktionen: Sie ist mit einer Änderung von Oxidationsstufen verknüpft:



Chanon vergleicht in einem weiteren Aufsatz über die ET-Katalyse Beispiele aus der Organischen, Anorganischen und Organometallchemie^[120]. Man beachte, daß seine Tabelle mit den Organometallreaktionen sowohl elektrokatalytische Reaktionen mit Kreuz-ET-Kettenfortpflanzungsschritten als auch solche mit „echten“ Radikalketten, d.h. Atom- oder Radikalübertragungen, enthält. Es ist möglich, diese beiden Mechanismen zu unterscheiden (letzterer war nicht Thema meiner Übersicht).

Der Austausch von CO gegen ein Phosphan ist beispielsweise leicht nach einem Radikalkettenmechanismus möglich, wenn der Komplex einen Hydridoliganden enthält, der vom Radikalstarter als H-Atom abstrahiert werden kann. Beispiele sind die Reaktionen (o)-(q)^[121], für die der Radikalkettenmechanismus (r)-(t) gilt.



Ein „outer-sphere“-ET findet weder beim Start noch während der Kettenfortpflanzung statt (die Atom- oder Radikalübertragung wurde als eine Form des „inner-sphere“-ET diskutiert). Daß Reaktionen von Organoüber-

gangsmetallverbindungen nach diesem Mechanismus ablaufen können, wurde von Osborn et al. bei der oxidativen Addition an niedervalente Platinkomplexe entdeckt^[122]. Später fanden Halpern et al. Insertion und oxidative Addition bei Rh-Porphyrinkomplexen^[123], und es konnte gezeigt werden, daß auch die photoinduzierte oxidative Addition nach diesem Mechanismus abläuft^[124].

Besonders elektronenreiche Hydridokomplexe wie $[VCp(CO)_3(H)]^{\circ}$ können in einem Komplex $[ML_n]$ jedoch auch durch einen Elektronentransfer im ersten Schritt einen ETC-katalysierten Ligandenaustausch starten^[125].

- [1] R. L. Rich, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2608.
- [2] F. Basolo, M. L. Morris, R. G. Pearson, *Discuss. Faraday Soc.* 29 (1960) 80.
- [3] F. Basolo, P. H. Wilks, R. G. Pearson, R. G. Wilkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6 (1958) 161.
- [4] F. Basolo, A. F. Messing, P. H. Wilks, R. G. Wilkins, R. G. Pearson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6 (1958) 203.
- [5] F. Basolo, R. G. Pearson: *Mechanism of Inorganic Reactions*, Wiley, New York 1967.
- [6] N. Kornblum, R. E. Michel, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5662.
- [7] N. Kornblum, *Angew. Chem.* 87 (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 734.
- [8] J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 413.
- [9] G. A. Russel, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5663.
- [10] G. A. Russel, *Spec. Publ. Chem. Soc.* 24 (1970) 271.
- [11] J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 933.
- [12] C. Amatore, J. Chauvard, J. Pinson, J. M. Savéant, A. Thiébault, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6012.
- [13] J. M. Savéant, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 323.
- [14] C. Amatore, J. M. Savéant, A. Thiébault, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 103 (1979) 303; *ibid.* 107 (1980) 59, 75.
- [15] a) C. Amatore, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 85 (1977) 27; *ibid.* 86 (1978) 227; *ibid.* 102 (1979) 21; *ibid.* 107 (1980) 353; b) C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, A. Thiébault, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 817.
- [16] M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 1.
- [17] M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1982, 197.
- [18] M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.* 83 (1983) 425.
- [19] M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1985, 209.
- [20] Für die wichtigsten Bücher und Übersichten zur Bedeutung von ET in der Anorganischen Chemie und der Organometallchemie siehe [5, 16-19, 21-36].
- [21] J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978.
- [22] a) J. K. Kochi, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 571; b) in W. A. Pryor (Hrsg.): *Frontiers of Free Radical Chemistry*, Academic Press, New York 1980, S. 297; c) R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1981.
- [23] J. A. Osborn, Y. Ishii, M. Tsutsui (Hrsg.): *Organic Transition Metal Chemistry*, Plenum, New York 1975, S. 65.
- [24] a) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 1; b) W. E. Geiger, N. G. Connelly, *ibid.* 24 (1985) 87.
- [25] W. E. Geiger, *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 275.
- [26] P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 55.
- [27] M. F. Lappert, P. W. Lednor, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 345.
- [28] J. Halpern in M. Tsutsui (Hrsg.): *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Plenum, New York 1979, S. 25; *Q. Rev. Chem. Soc.* 15 (1961) 207.
- [29] J. Halpern, *Angew. Chem.* 97 (1985) 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 274.
- [30] R. D. Cannon: *Electron Transfer Reactions*, Butterworths, London 1980; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 21 (1978) 179.
- [31] A. G. Miltaev, O. Yu. Okhlobystin, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 49 (1980) 893.
- [32] H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 9.
- [33] H. L. M. Van Gaal, J. G. M. Van der Linden, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 41.
- [34] T. J. Meyer, *ACS Symp. Ser.* 211 (1983) 157.
- [35] a) N. Sutin, C. Creutz, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 809; b) *Adv. Chem. Ser.* 168 (1978) 1.
- [36] H. Taube, *Angew. Chem.* 96 (1984) 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 329; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1959) 1; *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 452.
- [37] A. M. Bond, R. Colton, M. J. McCormick, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 155.

- [38] a) T. L. Brown, *Ann. NY Acad. Sci.* 331 (1980) 80; b) B. Byers, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2527; *ibid.* 97 (1975) 947.
- [39] N. W. Hoffman, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 613.
- [40] S. B. McCullen, H. W. Walker, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982).
- [41] Q.-Z. Shi, T. G. Richmond, W. C. Trodler, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4032.
- [42] T. G. Richmond, Q.-Z. Shi, W. C. Trodler, F. Basolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 650; *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 76; Q.-Z. Shi, T. G. Richmond, W. C. Trodler, F. Basolo, *ibid.* 106 (1984) 71.
- [43] J. E. Ellis, R. A. Faltynek, G. L. Rochart, R. F. Stevens, G. A. Zank, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1082.
- [44] A. Fox, J. Malito, A. J. Poe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1052.
- [45] M. J. Maroney, W. C. Trodler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4144.
- [46] N. G. Connelly in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, A. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon, London 1982, Kap. 22.
- [47] a) D. Astruc, E. Román, J. R. Hamon, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2240; b) D. Astruc, J. R. Hamon, E. Román, P. Michaud, *ibid.* 103 (1981) 7502; c) J. R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *ibid.* 103 (1981) 758.
- [48] P. Michaud, C. Lapinte, D. Astruc, *Ann. NY Acad. Sci.* 415 (1983) 97.
- [49] a) D. Mandon, L. Toupet, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1320; b) A. Madonik, D. Astruc, *ibid.* 106 (1984) 2437.
- [50] a) E. Le Roy, F. Petit, J. Hennion, J. Nicole, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2403; b) D. Huchette, J. Nicole, F. Petit, *ibid.* 1979, 1035; c) M. Gilet, J. Nicole, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 521; d) M. Gilet, A. Mortreux, J. C. Folet, F. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3876.
- [51] a) D. Ballivet-Tkatchenko, M. Riveccie, N. El Murr, *Inorg. Chim. Acta* 30 (1978) L289; *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2763; b) J. F. Fauvarque, C. Chevrot, A. Jutand, M. François, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.* 264 (1984) 273; c) J. Périchon, *Actual. Chim.* 11 (1982) 25.
- [52] P. Michaud, D. Astruc, J. Ammeter, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3755.
- [53] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 87 (1978) 39, 53.
- [54] Siehe beispielsweise R. Dietz, H. Lund in M. Baizer (Hrsg.): *Organic Electrochemistry*, Dekker, New York 1973, S. 821 und Zitat 19.
- [55] a) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 423; b) N. Sutin, *J. Photochem.* 10 (1979) 19.
- [56] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2720.
- [57] F. Van den Brink, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 157 (1983) 283.
- [58] a) S. Tazuke, N. Kitamura, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 798; b) S. Suzuki, F. Takahashi, I. Satoh, S. Sonobe, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* 48 (1975) 324; c) B. W. Carlson, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7453; d) B. G. Malmström, *Annu. Rev. Biochem.* 51 (1982) 21; e) B. Chance, D. C. De Vault, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schrieffler, N. Sutin: *Tunneling in Biological Systems*, Academic Press, New York 1979, S. 453.
- [59] Für einen Ansatz siehe auch: a) N. Tanaka, K. Ebata, *J. Electroanal. Chem.* 8 (1964) 120; b) E. Fischerova, O. Dracka, M. Meloun, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33 (1968) 473.
- [60] S. W. Feldberg, L. Jestic, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 2439; siehe auch [61].
- [61] Frühere Arbeiten über den ECE-Mechanismus: a) S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2377; b) M. D. Hawley, S. W. Feldberg, *ibid.* 70 (1966) 3459; c) R. N. Adams, M. D. Hawley, S. W. Feldberg, *ibid.* 71 (1967) 851; d) G. S. Alberts, I. Shain, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1959.
- [62] J. W. Hershberger, J. K. Kochi, *Polyhedron* 2 (1983) 929.
- [63] Frühere polarographische Studien der Chromsystems: a) B. R. Baker, B. D. Mehta, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 848; b) E. Fischerova, O. Fischer, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 26 (1961) 2570; c) P. J. Elving, B. Zemel, *Can. J. Chem.* 37 (1959) 247.
- [64] a) A. J. Bard (Hrsg.): *Encyclopedia of Electrochemistry of The Elements*, Vol. 1-14, Dekker, New York 1980; b) L. Meites, P. Zuman (Hrsg.): *Handbook Series in Organic Electrochemistry*, Vol. 1, 2, CRC Press, Akron, PA, USA 1974; c) für kürzlich erschienene Arbeiten über die Elektrochemie (und die Redoxpotentiale) von Organoubergangsmetallverbindungen siehe [24]; d) für Redoxpotentiale von stabilen Fe^{II}-Verbindungen siehe [47c] und J. C. Green, M. R. Kelly, M. P. Payne, E. A. Seddon, D. Astruc, J. R. Hamon, P. Michaud, *Organometallics* 2 (1983) 211.
- [65] a) J. A. Page, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 6149; b) Herstellung und Verwendung: D. Catheline, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) C11; c) Übersicht: [24a].
- [66] J. W. Hershberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 61.
- [67] a) Die Veröffentlichungen von Kochi et al. enthalten viele CVs, um die Eignung der Cyclovoltammetrie für die Identifizierung einer Elektrokatalyse zu illustrieren; siehe z. B. [66, 67b]; b) J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 139.
- [68] a) R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706; b) H. Matsuda, V. Ayabe, *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 494.
- [69] Veröffentlichungen von Feldberg: a) [60, 61a]; b) S. W. Feldberg in A. J. Bard (Hrsg.): *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 3, Dekker, New York 1969, S. 199; in H. B. Mark (Hrsg.): *Computer Applications in Analytical Chemistry*, Dekker, New York 1972, S. 185.
- [70] a) J. M. Savéant, E. Vianello, *Electrochim. Acta* 8 (1963) 905; b) J. M. Savéant, *ibid.* 12 (1967) 999; c) C. Amatore, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 144 (1983) 59.
- [71] a) D. Röhm, A. Weller, *Ist. J. Chem.* 8 (1970) 259; b) J. Eriksen, C. S. Foote, T. L. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6455; c) L. E. Manning, C. L. Gu, C. S. Foote, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 40; d) V. Balzani, F. Bolletta, M. Ciano, M. Maestri, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 447.
- [72] a) A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods*, Wiley, New York 1980; b) [25, 69].
- [73] a) J. W. Hershberger, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 212; b) [66].
- [74] a) D. Catheline, D. Astruc, *Int. Conf. Coord. Chem.* (Budapest 1982), Abstr. Fr. 41; b) D. Catheline, *Thèse de 3^e Cycle*, Rennes 1982; *Thèse d'Etat*, Rennes 1985; c) D. Astruc: *Image de la Chimie*, CNRS France, Paris 1982, S. 10; d) C. Amatore, A. Verpeaux, A. Madonik, M.-H. Desbois, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 200.
- [75] a) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 377; *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 61; b) M. Lacoste, M.-H. Desbois, D. Astruc, *New J. Chem.* 11 (1987) 561.
- [76] G. J. Bezemets, P. H. Rieger, S. Visco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 265.
- [77] J. W. Hershberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3034.
- [78] P. M. Zigelman, C. Amatore, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3771.
- [79] H. H. Bräntzinger (Konstanz), persönliche Mitteilung.
- [80] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1982; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Auflage, Wiley, New York 1980; b) E. Román, D. Catheline, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) 229.
- [81] C. Moinet, E. Román, D. Astruc, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 241 (1981) 121.
- [82] a) R. G. Sutherland, M. Igbal, A. Piorkó, *J. Organomet. Chem.* 302 (1986) 307; b) D. Astruc, *Tetrahedron* 39 (1983) 4027.
- [83] A. Darchen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 768.
- [84] a) T. P. Gill, K. R. Mann, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 65; b) erste Synthese von [Fe^{II}Cp⁺P(OPh)₃]⁰: M. L. H. Green, R. N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1943.
- [85] D. P. Summers, J. C. Luong, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5238.
- [86] In der Organischen Chemie gibt es viele Beispiele für die Photogenerierung von Elektrokatalysatoren: a) N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Cummings, Menlo Park, CA, USA 1978; b) J. Erikson, C. S. Foote, *J. Phys.* 82 (1978) 2659; c) E. G. Blossey, D. C. Neckers, A. L. Thaye, A. P. Shaap, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5820; d) A. J. Bard, *Science (Washington)* 207 (1980) 139; für jüngste Beispiele siehe [19] und die Veröffentlichungen von Schaap et al.; e) A. P. Schaap, S. Siddiqui, G. Prasad, E. Palomino, L. Lopez, *J. Photochem.* 25 (1984) 167, zit. Lit.: A. P. Schaap, L. Lopez, S. D. Gagnon, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 663; f) S. L. Mattes, S. Farid in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry*, Vol. 6, Dekker, New York 1983, S. 233.
- [87] M. Arengoda, P. H. Rieger, B. H. Robinson, J. Simpson, S. J. Visco, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5633.
- [88] a) M. Arengoda, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1893; b) A. J. Downard, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* 5 (1986) 1122, 1132, 1140.
- [89] M. I. Bruce, D. C. Kehoe, J. G. Matisons, B. K. Nicholson, P. H. Rieger, M. L. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 442.
- [90] M. I. Bruce, J. G. Matisons, B. K. Nicholson, M. L. Williams, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C57.
- [91] a) F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90 (1978) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 864; b) M. Bianchi, F. Piacenti, P. Freddiani, U. Matteoli, C. Botteghi, S. Gladiali, E. Benedetti, *J. Organomet. Chem.* 141 (1977) 107.
- [92] A. Darchen, C. Mahé, H. Patin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 243.
- [93] A. Darchen, C. Mahé, H. Patin, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 539.
- [94] E. K. Lhadi, C. Mahé, H. Patin, A. Darchen, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C61.
- [95] E. K. Lhadi, H. Patin, A. Darchen, *Organometallics* 3 (1984) 1128.
- [96] A. Darchen, E. K. Lhadi, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 189.
- [97] M. G. Richmond, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 656.
- [98] M. G. Richmond, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1334.
- [99] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
- [100] H. H. Ohst, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 121.

- [101] H. H. Ohst, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2897.
[102] H. H. Ohst, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2066.
[103] S. Jensen, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1081.
[104] a) H. Beurich, R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2409; b) F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **166** (1979) C 5; c) N. C. Schroeder, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3688.
[105] R. D. Rieke, H. Kojima, K. Öfele, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6735.
[106] R. D. Rieke, H. Kojima, K. Öfele, *Angew. Chem.* **92** (1980) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 538.
[107] C. M. Arengoda, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 284.
[108] N. G. Connelly, S. J. Raven, G. A. Garriero, V. Riera, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 992.
[109] R. N. Bagchi, A. M. Bond, G. Brain, R. Colton, T. L. E. Henderson, J. E. Kevekordes, *Organometallics* **3** (1984) 4; b) A. M. Bond, S. W. Carr, R. Colton, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2343; c) siehe auch A. M. Bond, D. J. Darendbourg, E. Mocellin, B. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6827.
[110] D. Miholová, A. A. Vlček, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 413.
[111] R. H. Magnuson, R. Meiowitz, S. J. Zulu, W. P. Giering, *Organometallics* **2** (1983) 460.
[112] J. A. Gladysz, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 1.
[113] B. A. Narayanan, C. Amatore, C. P. Casey, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6351.
[114] Das Gegenstück in der Organischen Chemie zur oxidativ gestarteten Elektrokatalyse wurde gleichzeitig von Eberson ($S_{ON}2$) und Alder ($S_{O\delta}1$ und $S_{\alpha\delta}2$) vorgeschlagen: a) L. Eberson, L. Jönsson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1187; b) R. W. Alder, *ibid.* **1980**, 1184; c) Übersicht: L. Eberson, *J. Mol. Catal.* **20** (1983) 53.
[115] M. Gueguen, J. E. Guerchais, F. Y. Péillon, J. Talarmin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 557.
[116] a) F. R. Estenau, P. Lahuerta, J. Latorre, *Inorg. Chim. Acta* **116** (1986) L 33; b) P. Lahuerta, J. Latorre, M. Sanau, H. Kisch, *J. Organomet. Chem.* **286** (1985) C 27.
[117] a) J. Rimmelin, P. Lemoine, M. Gross, A. A. Bahsoun, J. Osborn, *Nouv. J. Chim.* **9** (1985) 181; b) P. Lemoine (Strasbourg), persönliche Mitteilung; c) J. Kotz, M. H. Garcia, unveröffentlicht.
[118] a) A. E. Stiegman, D. R. Tyler, *Comments Inorg. Chem.* **5** (1986) 215; b) A. E. Stiegman, A. S. Goldman, D. B. Leslie, D. R. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 632; c) A. S. Goldman, D. R. Tyler, *Inorg. Chim. Acta* **98** (1985) L 47; *Inorg. Chem.* **26** (1987) 253.
[119] a) A. E. Stiegman, D. R. Tyler, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 217; *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 967; *Inorg. Chem.* **23** (1984) 527; b) A. S. Goldman, D. R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 89; *ibid.* **106** (1984) 4066; c) A. E. Stiegman, M. Stieglitz, D. R. Tyler, *ibid.* **105** (1983) 6032.
[120] M. Chanon, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 214.
[121] a) W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okasinsky, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3955; b) B. L. Booth, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **43** (1972) 369; c) [38].
[122] a) J. S. Bradley, D. E. Connor, D. Dolphin, J. A. Labinger, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4043; b) J. A. Labinger, A. V. Kramer, J. A. Osborn, *ibid.* **95** (1973) 7908; c) [23].
[123] R. S. Paonessa, N. C. Thomas, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4333.
[124] a) D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4354; b) S. Fukuzumi, N. Nishizawa, T. Tanaka, *Chem. Lett.* **1982**, 719; c) A. W. Mavrick, H. B. Gray, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2339.
[125] W. D. Jones, J. M. Huggins, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4415.